

SÉRIE A, N° 2884.

N° D'ORDRE : 3755

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} GIRAULT née VEXLEARSCHI (VECSLIARSCHII) Gisèle

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DE LA RAMIFICATION DES CHAINES HYDRO-CARBONÉES SUR LA BASICITÉ DES AMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 février 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. H. GAULT,	<i>Président.</i>
E. DARMOIS,	} <i>Examinateurs.</i>
G. CHAMPETIER,	
P. RUMPF, invité.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1956

SÉRIE A, N° 2884.
N° D'ORDRE : 3755

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} GIRAULT née VEXLEARSCHI (VECSLIARSCHII) Gisèle

- 1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DE LA RAMIFICATION DES CHAINES HYDRO-CARBONÉES SUR LA BASICITÉ DES AMINES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 février 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. H. GAULT,	<i>Président.</i>
E. DARMOIS,	
G. CHAMPETIER,	} <i>Examineurs.</i>
P. RUMPF, invité.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
R. LEVY.....	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
FOCH.....	T	Mécanique physique et Exper.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....		Biologie Végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PERES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématiques.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUÉLET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG.....	T	Pétrographie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	TRILLAR.....	T	Chimie physique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.....	T	Minéralogie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.....	T	Minéralogie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX.....		Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.)	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
COULOMB.....	T	Physique du globe.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	FORTET.....		Calcul des probabilités.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
KASTLER.....	T	Physique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
RIVIERE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	BÉNARD.....		Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.....		Statistiques mathématiques.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....		Psychophysiologie.
SOLEILLET.....	T	Physique.	ULRICH.....		Physiologie végétale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL.....		Optique théorique et appliquée.
DANJON.....	T	Astronomie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU.....		Physique (M.C.P.).
			M ^{lle} Le BRETON....		Physiologie générale.
			SALEM.....		Mathématiques générales.

Secrétaire général..... Ch. MONIER.



A MES PARENTS ET A MON MARI,

*A Monsieur PAUL RUMPF,
avec toute ma gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547110_0043

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée (Section Physico-Chimie), à Bellevue, sous la direction de M. P. RUMPF, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à exprimer à M. RUMPF ma profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et pour l'aide et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je voudrais exprimer à M. le Professeur H. GAULT ma gratitude pour ses encouragements et l'intérêt bienveillant qu'il a toujours porté à mon travail.

Que MM. les Professeurs E. DARMOIS et G. CHAMPETIER, et aussi M. le Professeur GAULT, veuillent bien agréer mes respectueux remerciements pour avoir accepté de faire partie du Jury de ma thèse.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a permis de mener ce travail à bien en m'accueillant parmi ses chercheurs.

Enfin, que tous ceux qui m'ont aidée dans mon travail veuillent bien trouver ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

INTRODUCTION

En raison de ses propriétés basiques particulièrement nettes, la fonction amine occupe une situation privilégiée en chimie organique et présente un intérêt considérable, tant du point de vue physico-chimique, que du point de vue biologique. Cependant, malgré de nombreuses recherches expérimentales et théoriques, on est encore loin d'avoir éclairci aujourd'hui tous les problèmes que pose cette basicité.

Dans le présent travail, je me suis proposé d'étudier l'influence exercée sur l'ionisation des amines par la ramification des chaînes hydrocarbonées et par l'encombrement stérique. Pour aborder un tel travail, on pouvait envisager deux voies distinctes et d'ailleurs complémentaires : 1) la comparaison du comportement électro-chimique de nombreuses bases azotées dans un même solvant, 2) l'étude thermodynamique et cinétique approfondie de quelques-unes d'entre elles. Il était à prévoir que la première voie, assez laborieuse du point de vue du travail de synthèse chimique, n'exigerait en revanche ni la mise au point de techniques physico-chimiques nouvelles, ni l'emploi d'un appareillage d'une précision exceptionnelle.

Dans les recherches qui font l'objet de cette thèse, j'ai utilisé exclusivement cette méthode comparative, en déterminant dans l'eau les valeurs des constantes de dissociation électrolytique de plusieurs séries d'amines qui n'avaient fait encore l'objet d'aucune investigation systématique. C'est en effet seulement sur la base de conclusions générales tirées des résultats ainsi obtenus, que l'on peut espérer par la suite choisir judicieusement des molécules de structure telle que leur étude approfondie, à diverses températures et dans des milieux variés, soit susceptible de se révéler véritablement significative.

Les premières recherches systématiques sur la basicité des amines ont été effectuées par BREDIG en 1894 (1) : la mesure de la conductibilité des solutions aqueuses de nombreuses amines lui a fourni, entre autres données électrochimiques, les constantes de dissociation électrolytique. Nous retiendrons ce qui suit de ses conclusions :

1) en série aliphatique, ce sont les bases quaternaires qui sont les plus dissociées, puis viennent les bases secondaires, et enfin les bases primaires et tertiaires ;

2) le groupement phényle a un caractère fortement électronégatif : la benzylamine est une base aussi faible que l'ammoniaque, l'aniline et les toluidines sont beaucoup plus faibles encore ;

3) du fait qu'une base fixe le gaz carbonique de l'air, il ne faut pas conclure qu'elle soit nécessairement d'une force exceptionnelle : on peut citer comme exemple la benzylamine.

En 1925, BOURGEAUD et DONDELINGER (2) ont voulu préciser les « rapports entre la constante d'affinité et la structure des bases organiques » en déterminant le degré d'hydrolyse de chlorhydrates d'amines. Remarquons, avant tout, que la technique employée était fort mauvaise : ils mesuraient le pH de solutions de chlorhydrates purs ; les solutions n'étant pas du tout tamponnées, il suffisait de la moindre trace d'impuretés pour faire varier le pH, et cela explique que certaines de leurs valeurs soient tout à fait erronées. Quelques conclusions de leur travail restent cependant valables : le groupement phényle est effectivement acidifiant ; les forces des bases suivantes se classent bien dans l'ordre : aniline < amino-1 indane < benzylamine.

Un des travaux qui ont apporté le plus de renseignements est celui de HALL et SPRINKLE en 1932 (3). Par la mesure des pK_H d'amines très diverses, ces auteurs se sont efforcés de comprendre l'effet de la substitution par des groupements alcoyle ou autres, dans différentes combinaisons. Leurs mesures très soignées ont été précieuses pour tous les auteurs qui se sont intéressés à la question des amines. Ils ont déterminé également des variations de pK_H en fonction de la température, et en ont tiré des indications très utiles du point de vue expérimental ; j'aurai souvent l'occasion de citer leurs résultats. Cependant, ce travail, si remarquable qu'il soit à certains égards, apporte peu de conclusions théoriques nouvelles ; il ne fait que confirmer et amplifier celui de BREDIG. HALL et SPRINKLE sont d'accord avec leur prédécesseur quant à la force des amines primaires, secondaires et tertiaires. D'une manière générale, ils classent les substituants en positifs (alcoyles), négatifs (phényle, halogènes, nitro) et intermédiaires (hydroxyéthyle, alcoyles). Néanmoins, ils ont mis en relief quelques observations remarquables :

— l'effet des substituants sur la force des bases est comparable à leur effet sur la force des acides ;

— ils attirent l'attention sur le fait que deux groupements éthyle rehaussent la basicité des amines aromatiques ; c'est d'ailleurs cette observation qui est à l'origine de leur travail, car ils furent frappés de la grande différence de basicité entre la diéthylaniline et la diméthyl- ou la monoéthylaniline ;

— s'ils ne prennent pas en considération la théorie électronique encore alors à ses débuts, ils laissent entendre, en revanche, que l'on ne peut tirer de conclusions des petites variations de constantes de dissociation, qu'en travaillant toujours dans un même solvant ou dans une même classe de solvants. Ils ont également employé, dans le cas d'amines peu solubles dans l'eau, la méthode de MICHAELIS et MIZUTANI (4), qui permet l'extrapolation à l'eau de valeurs trouvées dans des alcools plus ou moins aqueux.

CHAPITRE PREMIER

Notions d'encombrement stérique et idées théoriques sur la basicité des amines.

L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE

On sait que l'encombrement stérique se traduit en général par une disparition partielle ou totale de certaines propriétés des groupements fonctionnels. C'est une question qui a déjà intéressé beaucoup de chercheurs dans bien des domaines de la chimie organique.

Lorsque KEHRMANN (5 a) et MEYER (5 b) mirent cette notion en évidence en 1889 et 1894, on connaissait déjà depuis quelques temps des exemples de composés aminés dont le manque de réactivité semblait devoir s'expliquer ainsi; on savait que la N-diméthylxylylidine-2,6 ne donnait pas de sel quaternaire par traitement au moyen de l'iodure de méthyle dans les conditions où l'on effectue généralement une telle réaction (6). Par la suite, divers auteurs ont envisagé les relations entre la structure et le comportement des amines. En 1897, MENSCHUTKIN étudie la vitesse de réaction du bromure d'allyle avec différentes amines, et montre que la ramification de la chaîne hydrocarbonée au point d'attache avec l'azote ralentit nettement la réaction. De même dans la série aromatique, un substituant en *ortho* diminue davantage la vitesse qu'il ne le fait s'il est situé en *méta* ou en *para* (7, 8). EFFRONT a étudié les méthyl-2 *tert*-butyl-4- et méthyl-2 *tert*-butyl-6 anilines: cette dernière ne donne même pas d'amine secondaire avec l'iodure de méthyle, ce qui constitue une belle illustration de l'encombrement stérique du groupement *tert*-butyle (9, 10). D'autres auteurs, examinant l'action de l'iodure de méthyle sur des toluidines et xylylidines bromées, montrent que les bases qui ont deux méthyles ou un méthyle et un brome en *ortho* par rapport à l'azote, ne donnent pas d'ammonium quaternaire (11). HOFFMANN avait déjà fait la même constatation au sujet de la mésidine (6).

THOMAS a mesuré les vitesses de réaction des bromures d'allyle et de benzyle avec une série de bases tertiaires aromatiques. L'auteur interprète très aisément les faits observés en admettant la superposition de deux facteurs, le facteur stérique, et ce qu'il appelle le facteur polaire qui est en rapport avec la « constante d'affinité (12) ».

On pourrait citer bien d'autres travaux mettant en relief une diminution de réactivité des amines par suite de l'encombrement stérique. Cette question a notamment fait l'objet d'un excellent exposé de G. VAVON dans le traité de GRIGNARD (13). Mais c'est seulement au cours de ces dernières années que H. C. BROWN a envisagé plus directement le rôle joué par les effets stériques et l'influence exercée sur la basicité proprement dite des amines. Afin de dégager plus nettement la signification des travaux de cet auteur, nous allons tout d'abord examiner rapidement les diverses idées théoriques émises pour rendre compte de la basicité des amines.

LA BASICITÉ DES AMINES

On a fait intervenir de nombreux effets pour expliquer les différences de basicité entre les diverses classes d'amines.

Aucune théorie n'explique d'ailleurs parfaitement tous les faits observés, et il est certain que, suivant les cas, l'un ou l'autre de ces effets est prédominant.

En gros, on admet actuellement cinq modes fondamentaux d'interactions intramoléculaires ou intermoléculaires:

1) l'effet électrostatique classique ou effet polaire (effet I de l'École anglaise) auquel on rattachera également l'effet de striction polaire de PALIT;

2) la loi de déplacement des hydrures de GRIMM, appliquée par HIRTZLER aux amines;

3) la solvation et la liaison hydrogène;

4) les effets stériques;

5) la conjugaison (effet M) et l'hyperconjugaison.

L'effet polaire.

(1) Effet polaire classique.

Dès 1894, BREDIG parlait déjà du caractère électropositif ou négatif des substituants. Il attribuait la faiblesse de la basicité de la benzylamine par rapport à celle des amines aliphatiques à l'influence négativante du groupement phényle. La basicité de la méthylamine, plus forte que celle de l'ammoniaque, montre au contraire l'influence positive du groupement méthyle (1).

BENNETT et MOSSES (14) attribuent la faible valeur de la constante de dissociation de la triméthylamine par rapport à celle de la diméthylamine à l'effet polaire du groupement méthyle dont le comportement semble être anormal dans ce cas, car il produit un effet de signe opposé à l'effet polaire général.

A première vue évidemment, le groupement méthyle semble avoir une influence tantôt positive, tantôt négative, comme l'avaient déjà remarqué BREDIG (1) et BOURGEAUD et DONDELINGER (2), mais on sait maintenant que ces anomalies apparentes sont presque toujours dues aux effets stériques.

La plupart des auteurs qui, comme DIPPEY (15, 16), ont traité d'une manière assez approfondie la question des acides à l'aide des théories électroniques de l'École Anglaise, supposent que l'on peut traiter de même la question des bases, mais sans plus. Nous n'insisterons pas sur cette théorie qui figure maintenant dans de nombreux ouvrages [voir, par exemple, (16, 17)]. Nous rappellerons seulement que certains substituants provoquent un déplacement électronique, d'origine essentiellement électrostatique, qui se transmet d'atome à atome en s'affaiblissant progressivement. Cet effet inductif est symbolisé par $+I$ ou $-I$, selon que le substituant est plus électrorépulsif (donneur d'électrons), ou plus électroattractif (accepteur d'électrons) que l'hydrogène (on dit encore parfois électropositif et électro-négatif). Les groupements alcoyle se comportent habituelle-

ment comme donneurs d'électrons, et leurs effets + I sont dans l'ordre :

tert-butyle > *iso*-propyle > éthyle > méthyle

L'effet inductif ou effet polaire a été envisagé dans le cas particulier du groupement phényle par CAROTHERS, BICKFORD et HURWITZ (18) qui en ont étudié la transmission à travers une chaîne d'atomes; ils ont mesuré les constantes de dissociation des amines de la série $C_6H_5(CH_2)_xNH_2$ et les ont comparées avec les réactivités des chlorures correspondants (ils reconnaissent d'ailleurs que les mécanismes de ces deux réactions ne sont pas les mêmes). L'influence du groupement phényle sur la constante de dissociation diminue régulièrement lorsqu'il est de plus en plus loin du groupement aminé. Nous aurons l'occasion de discuter la signification de ces résultats.

DAVIES et ADDIS (19) ont mesuré les constantes de dissociation d'une série d'arylamines, -phosphines et -arsines dialcoylées, et pour interpréter leurs résultats, ils évoquent l'effet polaire (indépendamment des influences stériques) des substituants, qui joue davantage sur la basicité des anilines que sur celle des phénylphosphines: les interactions électroniques doivent en effet être moins accentuées sur un atome plus lourd. Dans le cas d'un substituant en *ortho*, ils supposent que c'est le facteur polaire qui détermine la basicité, tandis que le facteur stérique serait prédominant pour déterminer la réactivité vis-à-vis des halogénures d'alcoyle.

2) Effet de striction polaire et facteur de répulsion de PALIT.

Dans un long mémoire, PALIT commente de nombreuses données sur la force des bases organiques (20). Il résulte de cette discussion que l'auteur n'attribue pas un rôle déterminant à l'effet I des groupements alcoyle, à cause de l'ordre des électronégativités du carbone et de l'hydrogène, et fait même intervenir un effet de « striction polaire », de nature comparable, mais agissant en sens contraire: il y aurait réduction du pouvoir récepteur de l'azote vis-à-vis du proton, car la liaison N—C est moins polaire que la liaison N—H, et la charge de l'ion positif est moins partagée que dans l'ion ammonium non alcoylé. Cette explication rend compte de la faible basicité des amines tertiaires, expliquée tout autrement par BROWN, dont l'auteur admet cependant les théories. Pour expliquer le fait que la basicité des amines secondaires soit supérieure à celle des amines primaires, il fait intervenir une action électrostatique répulsive exercée sur l'ion H^+ par les atomes d'hydrogène fixés sur l'azote (« facteur de répulsion »).

Les mêmes faits ont été interprétés d'une façon toute différente par HITZLER.

Loi de déplacement des hydrures de Grimm.

La question des amines a été discutée par HITZLER (21) dans le cadre d'un travail sur l'influence positivante des groupements alcoyle, au moyen de la loi de déplacement des hydrures de GRIMM (22): si n atomes d'hydrogène sont liés à un atome de n° atomique Z du 4°, 5°, 6° ou 7° groupe de la classification des éléments, la molécule ou le groupement devient alors comparable à l'élément $Z + n$.

Cette loi, proposée par GRIMM à la suite de la considération de diverses propriétés de ces groupements et éléments, s'explique ainsi: le proton étant très petit peut s'insérer près du centre de l'atome central de l'hydrure et, en quelque sorte, augmente ainsi la charge du noyau. En conséquence, puisque le caractère électro-négatif des éléments augmente, suivant la charge du noyau, dans l'ordre C, N, O, F, il faut s'attendre à une augmentation de l'électronégativité du carbone quand le nombre d'atomes d'hydrogène directement liés augmente. C'est ainsi que les

groupements alcoyle tertiaire ont une influence positive plus forte que les alcoyles primaires, du fait qu'ils n'ont pas d'atomes d'hydrogène directement liés; les alcoyles secondaires occupent une position intermédiaire. Dans le cas de l'ammoniac, on peut s'attendre à ce que l'introduction de groupements alcoyle dans la molécule provoque une augmentation du caractère basique. L'azote a un doublet libre qui est retenu par les atomes d'hydrogène par suite de la loi de GRIMM. Inversement, la substitution de ces hydrogènes par des groupements alcoyle augmente le caractère nucléophile de ce doublet libre, c'est-à-dire l'affinité vis-à-vis du proton, donc la basicité. C'est ainsi que l'on a pour les basicités l'ordre $NH_3 < RNH_2 < R_2NH$; la diminution observée dans le cas des amines tertiaires serait due à des effets stériques.

La théorie de l'effet inductif de l'École anglaise et la règle de déplacement des hydrures de GRIMM sont tout à fait différentes, puisque l'une repose sur la polarisabilité des liaisons tandis que l'autre n'en tient pas compte. Elles conduisent cependant aux mêmes conclusions: les groupements alcoyle ont une action « positivante » (d'autant plus grande que l'atome de carbone est lié à moins d'atomes d'hydrogène), ils sont électro-répulsifs et l'on peut expliquer, pour cette raison, l'augmentation de basicité qui se produit lorsque l'on passe de l'ammoniac aux amines primaires, et de ces dernières aux amines secondaires.

La solvation.

Certains auteurs admettent que le comportement électrochimique des amines est influencé dans une très large mesure par la solvation, et notamment par la formation de liaisons hydrogène.

MOORE et WINMILL (23), en confrontant la constante de dissociation des amines dans l'eau avec leur coefficient de partage entre l'eau et un solvant non miscible, sont arrivés à la conclusion que la faiblesse des amines par rapport aux bases ammonium quaternaire est due à une association avec l'eau par « liaison hydrogène », sans formation d'un hydroxyde d'ammonium comparable aux bases quaternaires. Cette interprétation a d'ailleurs été le point de départ de la théorie de la liaison hydrogène, mais elle n'explique pas les différences de comportement entre les diverses amines ou classes d'amines.

Beaucoup d'auteurs admettent actuellement que certaines anomalies du comportement électrochimique des amines dans l'eau sont, pour une large part, dues à leur hydratation. C'est ainsi, par exemple, que BROWN a préféré comparer les amines en étudiant la dissociation de leurs complexes avec des trialcoylbore à l'état gazeux; on évite ainsi les difficultés provoquées par l'hydratation (24).

TROTMAN-DICKENSON (25) attribue ces anomalies à la formation de liaisons hydrogène entre les ions ammonium et les molécules d'eau. Cet auteur a étudié avec BELL (26) la cinétique de la décomposition du nitramide dans l'anisole, en prenant différentes amines comme catalyseurs. Pour un type donné d'amines (amines aromatiques primaires, secondaires, tertiaires ou bases hétérocycliques), il y a une relation linéaire entre les constantes de dissociation dans l'eau et les constantes de catalyse dans l'anisole, mais aucune de ces relations ne s'applique aux quatre types d'amines à la fois: le graphique exprimant les constantes de vitesse en fonction des constantes de dissociation comporte quatre droites distinctes. A basicité égale, les amines tertiaires sont ici les meilleurs catalyseurs; l'auteur pense qu'il est peu probable que les facteurs stériques en soient responsables, car ils devraient agir en sens inverse. BRONSTED, NICHOLSON et DELBANCO avaient déjà effectué un travail semblable dans le *m*-crésol (27) où ils avaient étudié, entre autres, six des bases reprises par TROTMAN-DICKENSON. Ils trouvent trois relations linéaires différentes entre les constantes de vitesse et les constantes de dissociation des amines dans l'eau, mais au contraire, une rela-

tion unique pour les dérivés primaires, secondaires et tertiaires de l'aniline en considérant les constantes de dissociation dans le *m*-crésol :

$$K_A = \frac{[B][C_7H_7OH]}{[BH^+][C_7H_7O^-]}$$

TROTMAN-DICKENSON conclut de ce fait que les différences qui sont à la base de la classification envisagée sont bien liées aux constantes de dissociation dans l'eau. L'ion et l'amine libre sont tous deux hydratés, mais la liaison hydrogène est certainement plus forte avec l'ion qu'avec l'amine (cf. (28), p. 287). D'ailleurs les types de liaison sont différents dans les deux cas : dans le cas de l'ion, les hydrogènes engagés dans ces liaisons sont ceux de l'azote, tandis que dans le cas de l'amine, les liaisons se font au moyen d'hydrogènes du solvant [la preuve en a été fournie par les solvants deutérés (29)]. Cette seconde éventualité est évidemment la seule possible pour les amines tertiaires. Donc, dans l'eau et dans les solvants hydroxylés, les amines sont un peu stabilisées par la solvation, mais les ions le sont beaucoup plus, ce qui déplace l'équilibre en faveur de ces derniers, c'est-à-dire augmente la basicité. Comme l'ion d'une amine secondaire a un hydrogène de plus que celui d'une amine tertiaire, il a une plus grande capacité de formation de liaison hydrogène et sera par conséquent stabilisé davantage; les constantes de dissociation dans l'eau exprimeront donc un renforcement de la basicité des amines secondaires par rapport à celle des amines tertiaires. C'est pourquoi le rapport des constantes de dissociation mesurées dans des solvants hydroxylés ne constitue pas une mesure convenable du pouvoir accepteur de proton des amines. L'auteur indique d'ailleurs ensuite une méthode permettant d'évaluer le degré de stabilisation des ions.

Malgré ces complications, j'ai tenu à étudier les constantes de dissociation dans l'eau, à cause du grand nombre de réactions naturelles ou provoquées dont elles conditionnent le mécanisme en milieu aqueux. Même si l'on n'a affaire qu'à des résultantes complexes, il m'a semblé intéressant de connaître et de comparer ces constantes, quitte à tenir compte dans les interprétations, d'une manière qualitative, du fait que la configuration stérique de l'amine peut provoquer une diminution de la solvation.

Les effets stériques.

1) Effet Brown.

H. C. BROWN (voir en particulier réf. 30) a étudié avec ses collaborateurs la stabilité, à l'état gazeux, des composés d'addition des amines avec des trialkylbores.

Si les basicités étaient déterminées seulement par les polarités généralement admises pour les groupements alcoyle, elles devraient croître dans l'ordre



(courbe A de la fig. 1).

En l'absence d'effet stérique prononcé, les stabilités relatives des composés d'addition formés par ces amines avec les trialkylbores devraient suivre le même ordre, car les différences de « force » des bases et de stabilité des composés d'addition peuvent être reliées les unes et les autres à la tendance plus ou moins prononcée de l'atome d'azote des amines à partager sa paire d'électrons libres :



{acidité généralisée au sens de LEWIS}.

Cependant, on a pu faire varier l'ordre observé, de B à D, E et F simplement en augmentant le volume des groupe-

ments alcoyle attachés soit à l'atome d'azote, soit à l'atome de bore.

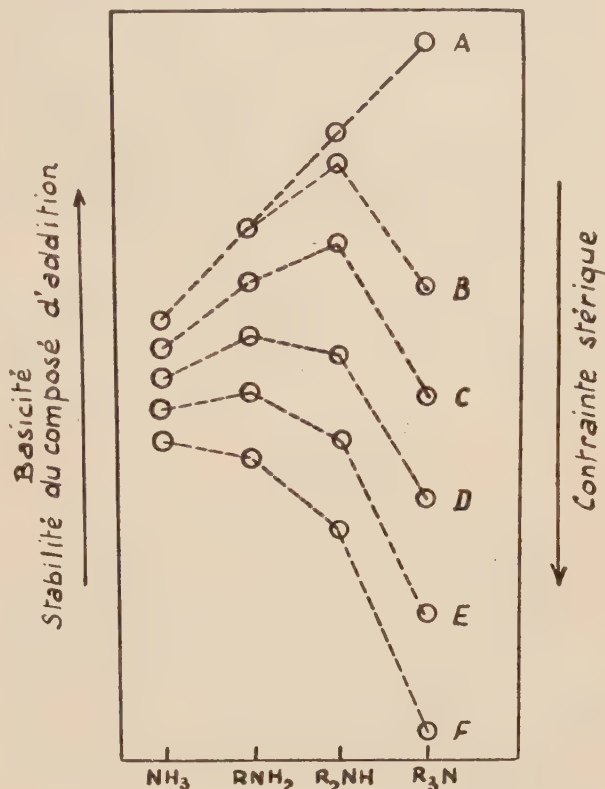


Fig. 1 (extraite de l'article de Brown (30)). — Ordre suivi par les amines aliphatiques quand on compare leurs basicités et les stabilités de leurs composés d'addition avec des trialkylbores.

Il est par conséquent logique de conclure que les changements de stabilité relative observés doivent avoir une origine stérique; cette plus grande dissociation est probablement due à « l'interférence » stérique entre les volumineux groupements alcoyle rattachés à l'atome d'azote, et ceux qui sont rattachés au bore, ce qui aurait pour résultat de provoquer à la surface de séparation des deux constituants une contrainte qui tendrait à les séparer. Cette contrainte « frontale », analogue au concept classique d'empêchement stérique, a été appelée « contrainte F » (« F-strain »), pour la distinguer de la « contrainte B », qui n'a pas son équivalent dans la théorie classique.

Un proton n'est pas assez gros pour que sa fixation produise une contrainte F; cependant l'ordre observé est non pas A, mais B (fig. 1). La « contrainte B » a donc été introduite, à l'origine, pour expliquer la faiblesse anormale des amines tertiaires. On suppose que dans ces amines, les exigences stériques des trois groupements alcoyle rassemblés autour du petit atome d'azote sont satisfaites par un agrandissement de l'angle C—N—C de la valeur de 90°, prévue par la théorie quantique, à une valeur plus grande que celle de l'angle d'un tétraèdre. Une telle expansion de l'angle de liaison est favorisée par l'absence d'un quatrième groupement sur l'atome d'azote. Lorsqu'il y a addition d'un proton (ou d'un autre groupement) sur le doublet libre, l'angle agrandi tend à revenir à la valeur du tétraèdre, ce qui tasse les trois groupements alcoyle, et introduit une contrainte considérable dans la molécule. Cette « contrainte B », appelée ainsi parce qu'elle se produit dans le dos (back) de la molécule, oblige l'amine à résister à l'addition du proton (ou d'un autre groupement), et conduit à un affaiblissement apparent de la basicité.

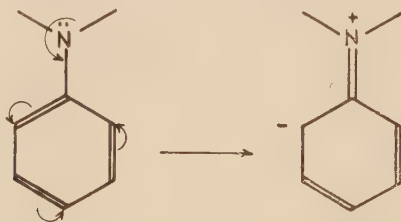
Cette hypothèse est corroborée par le comportement des méthylphosphines. L'atome central étant nettement plus gros, il ne doit plus y avoir de contrainte B. L'expérience montre, en effet, que les basicités augmentent régulièrement avec le nombre de méthyles, et l'on a :



L'hypothèse de la contrainte B offre donc une explication simple et rationnelle de la différence marquée de comportement entre phosphines et amines, et permet d'expliquer certaines particularités dans le cas de composés à chaîne hydrocarbonée ramifiée.

2) Autres effets stériques.

DAVIES (31), au cours d'un travail sur les constantes de dissociation de *p*-alcoylanilines N-diméthylées et sur leurs



vitesse de réaction avec l'iodure de méthyle, a observé que le dérivé *n*-propyle se comporte d'une façon anormale par rapport aux dérivés éthylé et *n*-butylé. Il attribue cela à ce que les hydrogènes terminaux du groupement propyle viennent se rabattre sur le noyau benzénique. Il rapproche d'ailleurs cette remarque d'un travail d'AYLING (32) qui constate aussi que le groupement *n*-propyle est anormal, et explique ce fait par l'effet de champ qui, d'après des considérations géométriques, serait dans ce cas le plus grand.

D'autres auteurs avaient admis que la chaîne propyle pouvait se rabattre. C'est ainsi que BENNETT et MOSSES (14) expliquent l'acidité élevée de l'acide *n*-butyrique, de même que DIPPY (15) qui pense qu'il y a une liaison hydrogène stabilisant l'anion; d'où l'augmentation d'acidité.

Selon PALIT (20) également, le fait que les propylamines soient moins basiques que les éthyl- et butylamines est dû à ce que l'extrémité de la chaîne revient sur le doublet, ce qui compense largement l'effet polaire.

BROWN (33) (34) ne pense pas qu'il y ait une liaison hydrogène dans le cas de l'amine, car les conditions géométriques sont beaucoup moins favorables, d'autant plus qu'en solution aqueuse, cette liaison serait masquée par la grande tendance de l'eau à former des liaisons hydrogène. L'examen de la dissociation des composés amines normales — triméthylbore a donné des surprises, car dans ce cas, c'est le composé de l'éthylamine qui est anormal. L'auteur fait alors remarquer que ces trois composés à réactions anormales, acide butyrique, *n*-propylamine et complexe éthylamine-triméthylbore, forment une chaîne qui peut se rabattre en cycle de cinq atomes.

Cas particulier des amines aromatiques.

1) La conjugaison.

Les effets qui viennent d'être envisagés ne suffisent pas pour expliquer tous les phénomènes que l'on observe lors de l'étude de systèmes non saturés.

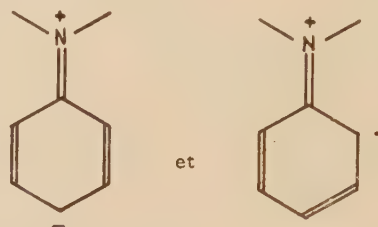
Ainsi, des groupements hydroxyle ou alcoyle augmentent l'acidité quand ils se trouvent dans l'acide acétique ou dans la position *mé*ta de l'acide benzoïque, mais la diminuent au contraire quand ils sont en *para* sur le cycle. L'effet -I de ces substituants devrait toujours augmenter

l'acidité et ne permet pas d'expliquer ce dernier fait qui s'interprète très bien si l'on admet le mécanisme de l'effet de conjugaison M ou effet « mesomère » d'INGOLD (16, 17); ce déplacement électronique provoqué par le doublet non apparié d'un atome relié à un système non saturé, fait partie de l'état statique de la molécule.

C'est à cet effet de conjugaison que l'on attribue maintenant habituellement la faible basicité de l'aniline. Si l'on considère la structure électronique d'une amine,



on voit que l'atome d'azote possède un doublet libre qui va provoquer la conjugaison de ce groupement amine avec le noyau non saturé, ce que l'on peut traduire par les schémas suivants :



Dans l'ion, le doublet se trouve engagé dans une liaison de coordination avec le proton, et ne peut donc participer à la conjugaison. La molécule se trouve stabilisée par rapport à l'ion (énergie dite de « résonance »), et la constante de dissociation de l'amine est fortement réduite, par rapport aux amines aliphatiques (28, 35).

L'effet de conjugaison est responsable de bien des phénomènes et se traduit sur les propriétés physiques des molécules comme les spectres d'absorption; nous reviendrons plus loin sur ces propriétés qui nous permettront de vérifier certaines hypothèses concernant les amines aromatiques.

La conjugaison implique certaines conditions géométriques. Dans les molécules du type $\text{X} = \text{C} \begin{array}{l} \text{Y} \\ \text{Z} \end{array}$ les quatre

atomes doivent être dans le même plan, faute de quoi il se produit de grandes forces de distorsion; ce point de vue a été vérifié par les rayons X et la méthode de diffraction électronique. Il semble donc normal de supposer que si la conjugaison impose un caractère même partiel de double liaison à une liaison donnée, comme c'est le cas pour la liaison azote-noyau dans l'aniline, la condition de coplanéité doit alors être sensiblement respectée. Cette règle a reçu de nombreuses confirmations expérimentales (voir par exemple (16), p. 126 où l'on peut trouver toute une bibliographie à l'appui).

2) L'hyperconjugaison (16, 17).

Il nous reste à parler d'un dernier mode de déplacement électronique qui a été découvert par BAKER et NATHAN (36) : il consiste en une interaction entre les électrons d'une liaison simple et ceux d'un système conjugué adjacent. Ce mécanisme agit dans le même sens que l'effet inductif des groupements alcoyle, mais dépend au contraire du nombre de liaisons C—H, et l'on observe alors l'ordre décroissant : Me > Et > *i*-Pr > *t*-Bu. Quand les différences sont plus importantes que les différences d'effet inductif, on peut observer une inversion totale de l'effet des groupements alcoyle.

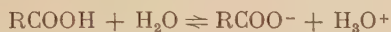
C'est l'hyperconjugaison (appelée aussi effet Baker-Nathan) qui a permis à DAVIES d'expliquer l'ordre observé pour les basicités et vitesses de réaction avec l'iodure de méthyle d'une série de *p*-alcoyl N-diméthylanilines (31). Les groupements alcoyle doivent augmenter les basicités

et la réactivité de ces diméthylanilines par suite de leur effet + I, mais l'ordre observé est ici l'inverse de celui que l'on aurait pu prévoir d'après l'ordre de leurs effets + I et l'on a : *p*-Bu-diméthylaniline < *p*-Et-diméthylaniline < *p*-Me-diméthylaniline < diméthylaniline. Il y a une exception pour le groupement *n*-propyle, comme nous l'avons déjà signalé p. 12, et pour le groupement *iso*-butyle.

3) « Effet ortho ».

Les propriétés des groupements fonctionnels attachés au groupement phényle sont généralement anormalement influencées par une substitution en *ortho*. Ces anomalies ont été collectivement désignées, entre autres par WATSON (37) et REMICK (16), sous le terme d'« effet ortho ».

On a observé en particulier cet effet ortho dans des mesures d'équilibre. Ainsi, tous les acides benzoïques *ortho*-substitués sont plus forts que les acides non substitués, et souvent même, que les isomères *méta* et *para*, même lorsque le substituant est un groupement qui diminue en général l'acidité. Selon DIPPY (15), ce fait est dû à ce que l'encombrement stérique affecte seulement le processus de réassociation dans l'équilibre



Ce retard, produit par l'effet bloquant du substituant en *ortho*, provoquerait une augmentation de la constante de

dissociation. En principe, on pourrait appliquer le même raisonnement aux bases *ortho*-substituées, en l'appliquant à l'équilibre



En réalité, on observe bien l'augmentation de basicité ainsi prévue pour les arylamines N-diméthylées, mais par contre, la basicité des amines primaires diminue.

Comme l'écrit REMICK (16), l'interprétation des effets ortho est loin d'être claire actuellement. Ils seraient notamment provoqués par les influences suivantes :

— inhibition stérique (obstruction vis-à-vis des molécules qui s'approchent).

— contrainte stérique, y compris l'inhibition stérique de « résonance » (nous verrons que BROWN (38) interprète par l'effet de contrainte *B* la faible basicité de l'*o*-toluidine et de la *m*-xylylidine vic.),

— effet de champ (interprétation de BENNETT et MOSSES (14).

**

On voit que de nombreuses hypothèses ont été formulées en vue d'expliquer des faits comparables à ceux qui ont été mis en évidence au cours de ce travail. La difficulté réside dans l'accumulation d'un nombre de données expérimentales suffisant pour diminuer le caractère arbitraire du choix des interprétations, parmi ces diverses hypothèses susceptibles d'être envisagées pour expliquer les différences de basicité des amines.

CHAPITRE II

Préparation des composés étudiés.

Choix des composés à étudier.

J'ai envisagé tout d'abord l'influence de la ramification des chaînes sur un carbone directement fixé sur l'azote (carbone α), en premier lieu en série aliphatique, et ensuite en série aromatique. Les résultats obtenus dans ce deuxième cas m'ont conduit à examiner d'une part, l'influence d'une ramification sur le carbone suivant dans la chaîne (carbone β) ou sur le noyau aromatique, d'autre part, l'influence de carbones non saturés. Enfin, en dernier lieu, j'ai étudié l'effet de la ramification sur le carbone β en série aliphatique, et incidemment, j'ai comparé les basicités de quelques stéréoisomères.

Dans tous les cas étudiés, on a mesuré également, à titre de comparaison, les basicités de composés isomères ou voisins dont les constantes de dissociation ne figuraient pas dans la littérature, ou dont la valeur était sujette à caution.

I. Préparation des amines aliphatiques.

tert-Alcoylamines primaires.

Les procédés de synthèse habituellement employés conviennent très mal pour ces amines à cause, notamment, de la formation prépondérante de carbures éthyliques, et de la fragilité même de ces amines qui se décomposent en milieu acide concentré.

Jusqu'à ces dernières années, on ne connaissait guère que des méthodes longues et donnant de mauvais rendements, comme la dégradation d'Hofmann sur le triméthylacétamide (39) ou bien des méthodes magnésiennes longues et peu avantageuses comme celle qui consiste à partir d'*O*-*tert*-butylhydroxylamine (40) ou de la *tert*-butylhydrazine (41), ou dangereuse, à partir de chloramine (42).

Finalement, en ces dernières années, ont paru dans la littérature deux groupes de méthodes de synthèse de composés conduisant aux amines; ces méthodes, assez générales, consistent à faire des amides *tert*-alcoylés directement par condensation avec l'alcool tertiaire en présence d'acide sulfurique. Il suffit alors d'hydrolyser ces dérivés pour obtenir les amines cherchées.

La première de ces méthodes consiste à faire les urées substituées directement à partir d'urée, alcool tertiaire et acide sulfurique concentré (43). Dans la deuxième méthode, on prépare des acylamides substitués par condensation de l'alcool tertiaire (ou du carbure éthylénique correspondant) avec du cyanure de sodium (ou un nitrile) en milieu acétique, en présence d'acide sulfurique concentré; l'hydrolyse est ensuite effectuée par la soude (44).

tert-Butylamine.

La *tert*-butylurée, préparée à partir de l'alcool *tert*-butylique du commerce, fond (avec sublimation) à 191° (*) [au lieu de 172° indiqué dans le Beilstein (45)]; Rdt = 65 %.

Hydrolyse de la tert-butylurée.

1° *Sans solvant.* On chauffe à reflux pendant 4 h un mélange de 20 g de *tert*-butylurée et 100 cm³ de soude en solution à 20 %. On distille ensuite l'amine (40-45°) dans une solution diluée et refroidie d'acide chlorhydrique. On évapore à sec en reprenant à plusieurs reprises par de l'eau, et recristallise le chlorhydrate dans l'alcool absolu; Rdt = 35 %; F_{dec} = 310°.

2° *En présence d'alcool.* On chauffe à reflux pendant 6 h un mélange de 27 g de *tert*-butylurée, 45 cm³ d'alcool, 125 cm³ de lessive de soude et 50 cm³ d'eau; Rdt en chlorhydrate = 38 %.

Ces deux méthodes sont très longues et donnent de mauvais rendements, probablement parce que la température de chauffage n'est pas assez élevée, et la solution de soude pas assez concentrée.

3° *Dans le glycol* (46). Cette méthode, que j'ai trouvée par la suite dans la littérature, donne un rendement de 70-75 % après un chauffage de 4 h, mais il y aurait intérêt à opérer en autoclave d'acier, car une soude aussi concentrée (80 %) attaque fortement l'appareillage en verre, malgré la présence du glycol.

Essais infructueux par d'autres méthodes.

a) Des essais de condensation de l'alcool butylique tertiaire avec d'autres amides (acétamide, *p*-toluènesulfamide) au moyen d'acide sulfurique concentré, ne donnent que du polyisobutène (Eb = 175-195°); le résultat est également négatif avec d'autres dérivés azotés comme le sulfate d'ammonium.

b) Essais divers.

— Condensation avec le *p*-toluènesulfamide au moyen d'acide acétique cristallisable et d'une très petite quantité d'acide sulfurique concentré. On récupère une partie de l'alcool, le reste passant dans l'atmosphère sous forme d'isobutène.

— Essai d'application à l'alcool *tert*-butylique de la méthode de BUCHERER au sulfite d'ammonium (47).

— Emploi de la méthode au chlorure de zinc ammoniacal [pour la préparation de celui-ci, voir (48)].

— Action de l'ammoniac sec ou aqueux sur le vanadate de *tert*-butyle [pour la préparation, voir (49)] dans l'éther: on ne retrouve que du vanadate d'ammonium.

tert-Amylamine (méthyl-2 amino-2 butane)).

Préparée par la méthode à l'urée, à partir d'un alcool commercial. *tert*-Amylurée F_{subl} = 161,5° (alcool) au lieu de 151° (45). L'hydrolyse a été effectuée dans le glycol. *tert*-Amylamine Eb = 78°; chlorhydrate F_{dec} = 195°.

tert-Hexylamine (méthyl-3 amino-3 pentane).

Préparée par la méthode à l'urée, à partir de méthyl-diéthylcarbinol (obtenu par synthèse magnésienne à partir de bromure d'éthylmagnésium et de méthyl-éthylcétone: Rdt = 65 %; Eb = 130°).

Tert-hexylurée: fines aiguilles blanches; F_{subl} = 205°. L'analyse montre que l'on a en réalité de la *di-tert*-hexylurée:

Analyse (*) C₁₃H₂₈N₂O:

Calc. %: C 68,41 H 12,28 N 12,28

Tr.: 67,61 12,21 12,41

Pour la mono-*tert*-hexylurée, C₇H₁₆N₂O, on aurait

58,33 11,11 19,44

tert-Hexylamine: Eb = 107°; chlorhydrate: F_{dec} = 273° au lieu de 187° (45) (alcool et éther anhydres).

tert-Heptylamine (éthyl-3 amino-3 pentane).

La préparation de l'urée donnant des rendements excessivement faibles et nécessitant à cause de cela la préparation de triéthylcarbinol en trop grande quantité, j'ai renoncé à cette méthode et ai suivi un tout autre procédé, car je ne connaissais pas à cette époque la méthode au nitrile.

Le triéthylcarbinol a été préparé par une méthode magnésienne à partir de carbonate d'éthyle (50); Rdt = 70 %; Eb = 139-142°.

tert-Heptylurée: aiguilles blanches F_{subl} = 160-161° au lieu de 150 (45) (alcool).

Analyse C₈H₁₈N₂O:

Calc. %: C 60,74 H 11,39 N 17,72

Tr.: 60,67 11,62 17,66

Méthode utilisée: A partir de butyronitrile, on prépare le triéthylacétonitrile que l'on hydrolyse en amide, puis on passe à l'amine par la méthode de dégradation d'Hofmann.

— *Butyronitrile:* à partir de bromure de propyle et cyanure de sodium (50); Rdt = 50 %; Eb = 115-118°.

Triéthylacétonitrile (51): on prépare d'abord le diéthylacétonitrile en traitant le butyronitrile par le bromure d'éthyle en présence d'amidure de sodium; Rdt = 45 % à deux reprises au lieu de 70 % indiqué par ZIEGLER, probablement à cause de l'amidure commercial; Eb = 142-147°. On traite alors le diéthylacétonitrile à nouveau par le bromure d'éthyle et l'amidure de sodium: Rdt = 40 %; Eb = 165-170°.

Triéthylacétamide: on hydrolyse le nitrile par un excès d'acide sulfurique à 88 %, en chauffant à 80° pendant 1 h; Rdt = 40 %; F = 108° (alcool). *tert*-Heptylamine: la dégradation a été effectuée suivant un mode opératoire général indiqué dans un mémoire de MENTZER, BUU-HOI et CAGNIANT (52); Rdt = 50 %; Eb = 133°; chlorhydrate: F_{dec} = 280°.

Analyse C₇H₁₈N Cl:

Calc. %: C 55,44 H 11,88 N 9,24 Cl 23,43

Tr.: 55,43 11,93 9,35 23,30

Méthyl-2 amino-2 heptane.

Préparé par la méthode à l'urée, à partir de *n*-amyl-diméthylcarbinol. Celui-ci a été obtenu par action du magnésien du bromure de méthyle sur la méthyl *n*-amylcétone; Rdt = 45 %; Eb = 161-3°. Le bromure de méthyle a été préparé par chauffage au bain-marie d'un mélange de 132 cm³ d'alcool méthylique, 167 g de bromure de sodium, 132 cm³ d'eau et 210 cm³ d'acide sulfurique concentré; on fait absorber le bromure formé par de l'éther anhydre refroidi, après passage dans une colonne à chlorure de calcium (53); Rdt = 91 %.

(*) Tous les points de fusion sont instantanés.

(*) Je remercie le Service de Microanalyse du Laboratoire Municipal qui a effectué toutes les analyses.

(Diméthyl-1,1)-hexylurée: Rdt = 60 %; F = 128° (alcool). Méthyl-2 amino-2 heptane: obtenu par hydrolyse de l'urée dans le glycol; Rdt = 60 %; Eb = 154°. Chlorhydrate: F_{déc} = 193° (alcool et éther anhydres).

Analyse C₈H₂₀N Cl:

Calc. %:	C 58,00	H 12,08	N 8,45	Cl 21,45
Tr.	58,36	12,06	8,44	21,94

Triméthyl-2,4,4 amino-2 pentane.

Par la méthode au cyanure de sodium à partir de di-isobutène (44 b), produit commercial (Eastman-Kodak). Le formamide intermédiaire a été hydrolysé directement sans purification; Rdt = 60 %; ; Eb = 138-140°.

tert-Alcoylamines secondaires.

Les méthodes habituellement employées pour la synthèse des amines secondaires ne permettant pas d'obtenir de di-*tert*-alcoylamines, je me suis limitée à la synthèse de *tert*-alcoylcyclohexylamines qui ont été préparées par la méthode de Leuckart, par condensation de *tert*-alcoylformamides (obtenus par la méthode au cyanure de sodium (44 b)) avec la cyclohexanone en présence d'acide formique.

On chauffe une molécule de cyclohexanone avec 4 molécules de *tert*-alcoylformamide et 1 molécule d'acide formique à 98 %, à 180° pendant 5 h. Après refroidissement, on traite par l'acide chlorhydrique dilué, lave à l'éther pour enlever le formamide restant, alcalinise, extrait l'amine à l'éther.

Le gros inconvénient réside dans le fait que le *tert*-alcoylformamide est entraîné dans la solution chlorhydrique, probablement par un phénomène d'hydrotropie dû au chlorhydrate d'amine. Il faut donc purifier l'amine, ce que l'on a fait par l'intermédiaire du picrate.

tert-Butylcyclohexylamine.

Tert-butylformamide (44b): Rdt = 40 %; Eb₁₈ = 97-98°. *Tert*-butylcyclohexylamine: Rdt = 63 %; Eb = 172-174°. A la première distillation, il y a un résidu qui passe au-dessus, avec un palier à 193°, et qui est constitué par du *tert*-butylformamide. Picrate: F = 195°.

Analyse (picrate): C₁₆H₂₄N₄O₇

Calc. %:	C 50,00	H 6,25	N 14,58
Tr.:	50,26	6,40	14,92

tert-Amylcyclohexylamine.

Tert-amylformamide: Rdt = 50 %; Eb₁₄ = 108°. *Tert*-amylcyclohexylamine: Rdt = 52 %; Eb₁₀ = 75-77°. On trouve de même à la première distillation, avant purification, une fraction passant à 97-98° sous 10 mm, constituée de *tert*-amylformamide. Picrate: F = 170°.

Analyse (picrate) C₁₇H₂₆N₄O₇:

Calc. %:	C 51,25	H 6,53	N 14,07
Tr.:	51,27	6,61	14,44

Essais infructueux.

1) Action du bromure de butyle tertiaire sur la cyclohexylamine: on ne retrouve que du bromhydrate de cyclohexylamine.

2) Hydrogénation du mélange cyclohexanone — *tert*-butylamine: le mélange, chauffé 2 h 1/2 au bain-marie avec l'espoir d'avoir l'imine correspondante, est ensuite hydrogéné par le sodium et l'alcool. Le seul produit basique récupéré est la *tert*-butylamine.

Essais partiellement positifs.

1) Méthode de Leuckart-Wallach à partir de l'amine au lieu du formamide: on chauffe pendant 12 h, dans un bain

maintenu à 150°, un mélange de cyclohexanone et de *tert*-butylamine, en présence d'un excès d'acide formique; on reprend par l'eau, puis chauffe à reflux pendant 2 h en présence de soude. On obtient un produit qui donne trois fractions à la distillation; la fraction contenant le produit cherché ne représente qu'un rendement de 15 % en produit impur; le rendement est très mauvais, et je n'ai pas insisté dans cette voie faute de moyens de fractionnement suffisants.

2) Hydrogénation de la *tert*-butylaniline. L'hydrogénation a été effectuée sur de la ponce nickelée préparée de la façon suivante: on fait bouillir pendant 20 mn de la ponce en très petits grains, dans une solution de nitrate de nickel, puis ajoute une solution de soude jusqu'à fin de précipitation de l'hydroxyde, filtre et lave à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre. On sèche à l'étuve et réduit ensuite l'oxyde directement dans le four à catalyse (*) à 250°.

On hydrogène la *tert*-butylaniline sur cette ponce, à 180° selon la méthode classique de SABATIER. Les produits se séparant difficilement par distillation, on sépare les amines par carbonatation, selon DARZENS (54):

a) j'ai opéré une fois en faisant passer un courant de gaz carbonique dans la solution aqueuse d'amines. A la distillation, on obtient effectivement, dans la fraction correspondant aux amines aliphatiques, un produit qui passe en majeure partie entre 170 et 175°, mais avec un très mauvais rendement. Ce produit semble d'ailleurs contenir de l'aniline ou une impureté aromatique, comme le montre la courbe de titrage.

b) Dans un autre essai, j'ai fait passer le gaz carbonique dans la solution étherée d'amines; le rendement est également très faible. La distillation de la fraction correspondant à l'amine aromatique redonne non seulement la *tert*-butylaniline, mais également un produit plus lourd, passant avec difficulté de 115 à 150° sous 15 mm, qui n'a pas été identifié.

De toute façon, j'ai abandonné cette méthode à cause des mauvais rendements obtenus, ce qui est peut être dû au fait que le nickel n'est pas assez actif sous cette forme, pour que l'on puisse opérer à pression ordinaire.

Amines aliphatiques normales ou peu ramifiées.

Les amines ci-dessous sont de provenance commerciale et ont été généralement purifiées par distillation.

n-Butylamine (Light and Co, Angleterre); Eb = 77°.

n-Amylamine (Light and Co); Eb = 104°.

Cyclohexylamine: Eb = 134°. Dans ce cas, la pureté a été contrôlée également par les points de fusion des dérivés acétylé (F = 103,5 — 104°) et benzoyle (F = 147°).

n-Propylamine (Light and Co); Eb = 49°.

Diéthylamine Eb = 55°.

Di-n-propylamine (Light and Co); Eb = 110°.

Di-n-amylamine (Light and Co); Eb₁₄ = 95-97°.

n-Octylamine (Armour and Co, États-Unis); purifiée par recristallisation du chlorhydrate dans l'alcool.

Les produits suivants ont été préparés.

Amino-2 heptane. Préparé par la méthode de Leuckart à partir de méthyl amylcétone et de formiate d'ammonium; Eb = 140-141°.

Hexahydrobenzylamine.

Méthode employée: réaction d'azoture de sodium avec l'acide cyclohexylacétique.

Le produit de départ, le bromure de cyclohexyle, a été préparé suivant la méthode de VOGEL (106); Rdt = 71 %; Eb = 161-162,5°. On prépare ensuite du cyclohexylmalonate d'éthyle par action du bromure sur le malonate en présence d'éthylate de sodium, selon KOPP et TCHOUBAR (56), mais

(*) Je remercie M. CADIOT, Assistant à la Faculté des Sciences, qui m'a aimablement procuré un four à catalyse.

cette opération, effectuée à deux reprises, ne m'a donné qu'un rendement de 30 % au lieu de 60 %; $E_{b_{23}} = 160-161^\circ$. La saponification par la potasse alcoolique et la précipitation de l'acide cyclohexylmalonique à un pH compris entre 3 et 4 (j'ai constaté que l'acide se redissout en milieu plus acide) donnent un rendement de 81 %; $F = 178^\circ$. Après un long chauffage, l'acide se décarboxyle en acide cyclohexylacétique; $E_{b_{13}} = 134-6^\circ$. Enfin, pour obtenir l'amine cherchée, on verse du chloroforme sur l'acide cyclohexylacétique en solution dans l'acide sulfurique concentré, chauffe vers $40-50^\circ$ et introduit par petites quantités un excès d'azoture de sodium en agitant souvent. Après la fin du dégagement d'azote, on alcalinise en refroidissant et extrait l'amine. Après deux distillations. Rdt = 42 %; $E_b = 159-161^\circ$.

Essais infructueux.

Ne disposant pas, au moment où j'ai effectué cette synthèse, d'un appareillage pour hydrogénation catalytique sous une pression de 3 kg, je n'ai pu effectuer l'hydrogénation de la benzylamine sur platine colloïdal (57). D'autre part, l'hydrogénation sur nickel à pression ordinaire ne donne pas de résultats (58).

J'avais donc pensé à hydrogéner le cyanure de cyclohexyle, et j'ai essayé de préparer celui-ci directement. N'ayant trouvé aucune méthode de préparation directe par le cyanure de potassium, j'ai préféré tenter cette opération à l'aide de cyanure cuivreux, celui-ci donnant de bons résultats dans des cas où le cyanure de potassium ne donne rien. Mais le chauffage direct décompose le mélange en cyclohexène et acide cyanhydrique. Le chauffage avec du cyanure cuivreux dans le nitrobenzène ne donne aucun résultat non plus.

Di-n-butylamine.

Préparée par hydrolyse du dibutylcyanamide, obtenu par action de bromure de butyle (50) sur du cyanamide sodique (50). Dibutylcyanamide: Rdt = 50 %; $E_{b_9} = 125^\circ$. Dibutylamine: Rdt = 70 %; $E_b = 160-161^\circ$.

Amines aliphatiques non saturées.

Allylamine.

Préparée par hydrolyse du sénévol à l'aide d'acide chlorhydrique: Rdt = 54 %; $E_b = 53,5-54^\circ$.

Diallylamine.

Par hydrolyse du diallylcyanamide (50). Diallylcyanamide: Rdt = 40 %; $E_{b_{25}} = 116-119^\circ$. Diallylamine: Rdt = 70 %; $E_b = 110-111^\circ$.

Triallylamine.

Préparée par réaction d'allylamine et d'un excès de chlorure d'allyle en présence de carbonate de sodium, en milieu hydro-alcoolique. Après avoir extrait le chlorure d'allyle restant, on purifie à l'aide de benzenesulfochlorure: Rdt = 55 %; $E_b = 147-148^\circ$.

α, α -Diméthylbenzylamine.

Préparée par la méthode au cyanure de sodium, à partir d' α -méthylstyrolène (méthyl-1 phényl-1 éthylène). Le rendement est excessivement mauvais par suite de la formation prépondérante du dimère de l' α -méthylstyrolène ($F = 45^\circ$) qui, effectivement, se forme facilement par action d'acide sulfurique concentré (45), (59). Le dérivé formylé donne deux fractions; la première contient environ 80 % de carbure et bout à $172-178^\circ$ sous 32 mm; le reste est indistillable. L'hydrolyse de cette dernière fraction donne une très petite quantité de l'amine cherchée. $E_b = 185-190^\circ$.

L'identité de l'amine a été contrôlée par le point de fusion du dérivé benzoylé: $F = 159^\circ$ (45).

Picrate: $F_{dec} = 237^\circ$.

β -Phényléthylamine.

Purification d'un échantillon commercial (Eastman-Kodak « Practical », États-Unis). $E_{b_{18}} = 90-91^\circ$.

β -Méthyl β -phényléthylamine.

Préparée par hydrogénation du nitrile correspondant (nitrile hydratropique).

Nitrile: $E_{b_{20}} = 114^\circ$, au lieu de $127-128^\circ$ sous 12 mm (45) indication probablement erronée. L'hydrogénation du nitrile en amine a été effectuée sur nickel Raney, dans de l'alcool absolu saturé d'ammoniac, à 100° et $110-130$ atm; Rdt = 85 %; $E_{b_{19}} = 98-100^\circ$. Le point d'ébullition du nitrile n'étant pas conforme aux données de la littérature, j'ai vérifié l'identité de l'amine en préparant le picrate dont le point de fusion est identique à celui de la littérature (45): $F = 182^\circ$.

Un essai d'hydrogénation du nitrile par le sodium et l'alcool n'avait donné aucun résultat.

α, α -Diméthyl β -phényléthylamine.

Méthode employée: méthode au cyanure de sodium à partir de diméthylbenzylcarbinol.

Le carbinol a été préparé par synthèse magnésienne à partir de chlorure de benzyle et acétone: Rdt = 55 %, $E_{b_{18}} = 108-109^\circ$. Le formamide a été obtenu avec un rendement de 81 % au lieu de 61 % (44 b); $E_{b_{22}} = 183^\circ$. L'amine a été obtenue avec un rendement de 87 %; $E_{b_{31}} = 106,5-107^\circ$. Chlorhydrate: $F_{dec} = 203^\circ$.

Essais infructueux.

1) Avant de connaître cette méthode, j'avais essayé de préparer cette amine par la méthode à l'urée qui a donné des rendements infimes, par suite de la formation prépondérante de diméthylstyrolène, lors de la condensation du carbinol et de l'urée.

J'ai pensé que cela était dû à une mauvaise solubilité du produit, ce qui m'a donné l'idée d'opérer en présence d'un hydrotrope, comme le *p*-isopropylphénylméthanésulfonate de sodium; la condensation n'a cependant pas donné de meilleurs résultats.

Ce sulfonate avait été préparé à partir de chlorure de cymyle obtenu par chlorométhylation du cumène (60). Le chlorure est traité par une solution de sulfite et de bisulfite de sodium, en présence d'un peu d'iode de sodium. On chauffe à reflux pendant quelques heures, élimine l'alcool isopropylbenzylique formé, traite la couche aqueuse par l'acide chlorhydrique concentré et évapore à sec; on dissout les feuillets brillants obtenus dans l'alcool absolu pour éliminer le chlorure de sodium formé; Rdt en acide = 60 %. L'acide sulfonique est ensuite traité par la quantité équimoléculaire de soude. On évapore à sec au bain-marie pour avoir le sel; Rdt = 80 %.

2) Le chauffage du carbinol avec du chlorure de zinc ammoniacal ne donne que le carbure.

3) Je pensais opérer par une méthode analogue à celle qui avait été employée pour la *tert*-heptylamine, en partant de l'isobutyronitrile que l'on substitue par un radical benzyle; en repassant à l'amide que l'on aurait dégradé, on aurait obtenu l'amine cherchée.

Benzylidiméthylacétone nitrile: on traite par l'amidure de sodium un mélange d'isobutyronitrile (50) et de chlorure de benzyle: Rdt = 33 %; $E_{b_{17}} = 125^\circ$. Il reste un résidu indistillable. Benzylidiméthylacétamide: Malgré trois essais de chauffage avec de l'acide sulfurique à 80° , et un essai à froid, le nitrile ne s'est jamais hydrolysé en amide; il s'est toujours formé une résine blanchâtre, soluble dans le benzène et l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole, que je n'ai pas réussi à faire cristalliser. J'ai essayé d'effectuer la dégradation d'Hofmann sur la résine, mais cette opération n'a donné aucun résultat.

Amines substituées sur le carbone en β .

néo-Pentylamine.

Le bromure de néopentyle étant extrêmement peu réactif et lui-même difficile à obtenir, les méthodes généralement décrites consistent à hydrogéner le nitrile triméthylacétique.

Ce nitrile a été obtenu par la série d'opérations suivantes : l'acide triméthylacétique (pivalique) est préparé par synthèse magnésienne à partir de chlorure de butyle tertiaire et gaz carbonique (50); Rdt = 45 %; F = 35°; Eb = 161,5°. Le chlorure de pivalyle est obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide; Rdt = 90 %; Eb = 103-105°. L'amide est préparé par action d'une solution concentrée d'ammoniaque sur le chlorure; Rdt = 60 %; F = 155°. Le nitrile est obtenu par chauffage d'un mélange d'amide et d'anhydride phosphorique, le nitrile étant distillé au fur et à mesure de sa formation; Rdt = 40 %; Eb = 106°; F = 15-16°. Un essai de déshydratation de l'amide par l'acide phosphorique, selon TISSIER (61), a redonné l'acide au lieu du nitrile. La néopentylamine est obtenue par hydrogénation du nitrile au sodium et à l'alcool; Rdt = 65 %.

Chlorhydrate: F_{déc} = 274°.

Un essai de préparation directe du nitrile par action du cyanure cuivreux sur un excès de chlorure de butyle tertiaire ne donne que de l'isobutène. Le résultat est également négatif si on opère avec du cyanure de potassium dans l'alcool méthylique, en présence d'iodure de potassium et d'un cristal d'iode.

Amino-3 pentane.

L'amine a été préparée par hydrogénation de la diéthylcétoxime.

Diéthylcétoxime: on traite la diéthylcétone par le chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool en présence de soude; Rdt = 88% Eb = 163-4°. Amino-3 pentane: on hydrogène l'oxime par le sodium et l'alcool: Rdt = 50 %; Eb = 84-85°, au lieu de 89-91°. L'amine contient probablement de l'eau dont il est impossible de la séparer par distillation, même après séchage prolongé sur pastilles de soude. Le titrage montre la présence de 55 % d'eau, ce qui correspondrait à un hydrate à 6 molécules d'eau. De toute façon, le pK_H donné par la courbe de titrage de l'amine et le pK_H mesuré sur le chlorhydrate considéré comme pur sont identiques.

Diméthyl-2,4 amino-3 pentane.

Préparé par hydrogénation de l'isobutyronoxime par le sodium et l'alcool.

Oxime: obtenue par action de chlorhydrate d'hydroxylamine sur la di-iso-propylcétone dans l'alcool en présence de soude; Rdt = 82 %; Eb₁₂ = 82-83°. Amine: Rdt = 68% Eb = 124-6°.

Un essai de préparation directe de l'amine à partir de la cétone, par la méthode de Leuckart au formiate d'ammonium, a donné un rendement excessivement faible.

Un essai d'hydrogénation de l'oxime sur nickel réduit, avec l'intention d'obtenir également l'amine secondaire selon MAILHE (62), a donné 12 % d'amine primaire et une petite quantité de cétone; le reste est constitué d'oxime. Le nickel employé (préparation, p. 584) n'est sans doute pas assez actif sous cette forme.

Méthyl-2 cyclohexylamine trans.

Cette amine a été obtenue à partir de cyclohexanone par la méthode de Leuckart au formiate d'ammonium, procédé que j'avais employé dans l'intention de préparer le dérivé *cis*, par analogie avec l'une des méthodes de préparation de la néomenthylamine (63, 64). J'ai suivi le mode opératoire général décrit dans la réf. 65. Rdt = 42 %; Eb = 148-151°. L'amine a été purifiée par cristallisations fractionnées du chlorhydrate dans l'eau, selon le procédé indiqué par CHILOUET dans le cas des menthyl- et bornylamines (64). Après trois cristallisations du chlorhydrate, le dérivé benzoylé fond à 145-146°.

Méthyl-2 cyclohexylamine *cis*.

Préparée par hydrogénation de l'oxime à l'aide d'amalgame de sodium en milieu acide.

Méthyl-2 cyclohexanonoxime: obtenue par action de chlorhydrate d'hydroxylamine sur la méthyl-2 cyclohexanone dans l'éther, en présence de bicarbonate de sodium et de soude; Rdt = 82 %; Eb₁₄ = 109°. Amine: on réduit l'oxime par l'amalgame de sodium à 2,5 % (50) dans l'acide acétique, selon le procédé de SKITA (66); Rdt = 40 % (au lieu de 85 %); Eb = 152-155°. Il reste un liquide sirupeux, passant à la distillation entre 114 et 130° sous 14 mm, probablement constitué d'amine secondaire. Le dérivé benzoylé de l'amine primaire ne correspond pas au dérivé *cis* pur (F = 115° au lieu de 109° (67), contrairement à ce que décrit SKITA). L'amine a donc été purifiée également par trois cristallisations du chlorhydrate dans l'eau; le dérivé benzoylé fond alors à 109°.

Menthylamine (trans).

Préparée par réduction de la menthonoxime par le sodium et l'alcool, selon CHILOUET (64). L'hydrogénation, effectuée sans isoler l'oxime, a donné un produit dont le chlorhydrate, après trois recristallisations dans l'eau, fond à 230°. L'amine correspondante bout à 95° sous 15 mm.

néo-Menthylamine (*cis*).

Préparée à partir de menthone, par la méthode au formiate d'ammonium, selon WALLACH (63). Après trois recristallisations dans l'eau, le chlorhydrate fond à 210°. L'amine bout à 83° sous 12 mm.

Bornylamine (trans).

Préparée selon CHILOUET (64), par hydrogénation de l'oxime du camphre par le sodium et l'alcool, et purification par cristallisation du chlorhydrate; F = 163°.

néo-Bornylamine (*cis*).

Préparée directement à partir du camphre, par la méthode au formiate d'ammonium (65). Après purification par trois cristallisations du chlorhydrate, l'amine fond à 185°.

N-diméthyl diméthyl-2,4 amino-3 pentane.

La base primaire est traitée par un excès d'iodure de méthyle, d'abord à froid, puis à 60°; après avoir isolé l'amine, on traite par une nouvelle portion d'iodure de méthyle dans les mêmes conditions. L'amine est purifiée par nitrosation des impuretés; Rdt = 65 %; Eb = 147-149°.

Analyse C₉H₂₁N:

Calc. %:	C 75,52	H 14,68	N 9,72
Tr.:	75,93	14,96	10,00

II. Préparation des amines aromatiques.

tert-Butylaniline.

Méthode de préparation: d'après le procédé d'HICKINBOTTOM (68), mais en partant de bromure de butyle tertiaire au lieu de l'iodure; les rendements sont encore moins bons qu'avec l'iodure: Rdt = 27 % au lieu de 32 %; Eb₁₉ = 93°.

Il y a quelques remarques à faire sur le N-tert-butylacétanilide: pour séparer les dernières traces d'aniline qui n'ont pas été enlevées par distillation, on traite la tert-butylaniline brute par l'anhydride acétique jusqu'à odeur persistante; si l'on ne prend pas la précaution, comme HICKINBOTTOM, d'opérer sur le mélange en suspension aqueuse, il se forme très facilement le dérivé acétylé, même à froid, et il est inutile, pour faire ce dérivé, d'attendre quatre jours à froid, comme le préconise l'auteur.

Cette facilité de formation du *N-tert-butyl-acétanilide* est d'autant plus ennuyeuse qu'il est entraînable à la vapeur, et passe avec l'amine dont il est difficile de le séparer dans un appareil à fractionnement ordinaire. Il est même arrivé, dans une opération où j'avais mal éliminé l'aniline au début, par distillation, de retrouver, après le traitement à l'anhydride acétique, de l'aniline, de la *tert-butylaniline* et du *tert-butylacétanilide* à la distillation.

Dérivé acétylé: $F = 54-56^\circ$; $Eb_{14} = 130^\circ$ au lieu de $124-125$ sous 22 mm, indiqué par HICKINBOTTOM. Cependant, le point de fusion d'un autre dérivé de l'amine, comme le picrate, est tout à fait concordant: $F = 191^\circ$.

Essais infructueux.

Pour éviter de préparer le dérivé halogéné, et pour essayer d'améliorer le rendement, j'ai voulu essayer des méthodes de condensation avec l'alcool butylique tertiaire, mais je n'ai jamais obtenu le résultat cherché.

-Tert-butylation de l'aniline: en traitant l'aniline par l'alcool butylique tertiaire en présence d'acide sulfurique concentré, on n'obtient que du poly-isobutène ($Eb = 175-195^\circ$).

-Tert-butylation de la diphenylurée. La préparation de la diphenylurée (carbanilide), par action de chlorhydrate d'aniline sur l'urée, permet en même temps d'obtenir la monophénylurée (50). Le carbanilide est absolument insoluble dans l'acide sulfurique, et l'on n'obtient que des carbures.

-Tert-butylation de la monophénylurée: après diverses opérations, on obtient de la *p-tert-butylaniline* au lieu de la *N-tert-butylaniline* cherchée. Cette base a été identifiée par son point d'ébullition ($Eb = 235-240^\circ$) et surtout, par le point de fusion du dérivé acétylé ($F = 168-169^\circ$).

— Action du vanadate de *tert-butyle* sur l'aniline: aucun résultat; on retrouve l'aniline et de l'acide vanadique.

n-Butylaniline.

On traite l'aniline par le bromure de butyle, et sépare les amines au moyen d'une solution de chlorure de zinc (69): Rdt = 76 %; après trois distillations, $Eb_{16} = 121-123^\circ$.

n-Hexylaniline.

Préparée par la méthode d'HICKINBOTTOM (69 bis), mais en partant du bromure d'hexyle au lieu de l'iodure; Rdt = 79 % $Eb_{20} = 151-152^\circ$. Le bromure d'hexyle a été préparé selon un mode opératoire indiqué pour le bromure de butyle (50): Rdt = 75 %; $Eb = 152-155^\circ$.

N-tert-butyl p-bromaniline.

Méthode employée.

On chauffe au bain-marie, à 70° , pendant 6 h, un mélange de 22 g de *p-bromaniline* et 17,6 g de bromure de butyle tertiaire. On laisse reposer 24 h, puis alcalinise par une solution diluée de soude, extrait à l'éther, sèche sur pastilles de soude et chasse l'éther. On recommence les mêmes opérations avec une nouvelle portion de bromure de *tert-butyle*. Après deux distillations avec une colonne Vigreux, on obtient 6,3 g d'un produit passant entre 132 et 137° sous 12 mm, ce qui représente un rendement de 23 % en produit impur. On distille alors trois fois avec une colonne Widmer et garde finalement la fraction $125-127^\circ$ sous 9 mm. On purifie encore cette amine par recristallisation du chlorhydrate dans l'éther et l'alcool absolus. Après deux nouvelles distillations, l'amine bout alors à $137-138^\circ$ sous 15 mm.

Analyse (chlorhydrate) $C_{10}H_{15}N Br Cl$:

Calc. %:	C 45,36	H 5,67	N 5,29	Cl 13,42	Br 30,24
Tr.:	44,88	5,54	5,67	14,72	29,72

Essais infructueux.

— Bromuration de la *N-tert-butylaniline* dans l'acide acétique: en partant d'un atome de brome pour une molécule d'amine, on récupère 64 % de *tert-butylaniline*, et

une très petite quantité d'un produit non identifié ($Eb = 149$ à 165°).

— Dans une deuxième opération, en partant de quantités équimoléculaires de brome et d'amine, toujours dans l'acide acétique, on obtient de la tribromaniline identifiée par son point de fusion: 119° . On peut expliquer ainsi la formation inattendue de ce produit: la *N-tert-butylaniline* étant fragile en milieu fortement acide, se décompose en aniline et isobutène sous l'action de l'acide bromhydrique libéré dans cette réaction.

— Bromuration dans l'acide acétique en présence d'acétate de sodium, pour tamponner le milieu et empêcher la décomposition de la *tert-butylaniline*: on recueille 40 % de *tert-butylaniline* n'ayant pas réagi, 17 % de tribromaniline et un produit dont on garde la fraction $140-145^\circ$ sous 12 mm. Une cryoscopie et un dosage d'azote ont montré un poids moléculaire un peu trop élevé. Il est probable qu'en prenant un excès d'acétate de sodium (j'avais pris des quantités équimoléculaires de brome, amine et acétate), je serais parvenue par cette méthode au résultat cherché.

— Bromuration du *N-tert-butylacétanilide*: le résultat est négatif à froid comme à chaud, mais dans ce dernier cas, on trouve un solide qui, après hydrolyse, donne un mélange d'aniline et de *p-bromaniline*. La formation de ces produits s'explique également par la fragilité des dérivés *tert-butylés* en milieu fortement acide.

— Bromuration de la *tert-butylaniline* en milieu basique: c'est le solvant, la pyridine, qui réagit avec le brome.

— Bromuration de la *tert-butylaniline* dans un solvant inerte: dans le tétrachlorure de carbone, on retrouve également de la tribromaniline et une très petite quantité d'un produit passant entre 140 et 150° sous 17 mm.

N-tert-butyl p-toluidine.

On chauffe au bain-marie pendant 2 h à 70° , un mélange de 25 g de *p-toluidine* et 32 g de bromure de butyle tertiaire. Le lendemain, on isole l'amine par la soude et l'éther puis recommence les mêmes opérations avec une nouvelle portion de bromure de *tert-butyle*. On chasse la majeure partie de la toluidine par distillation et purifie par acétylation: on traite la suspension aqueuse d'amine par l'anhydride acétique jusqu'à odeur persistante et entraîne ensuite à la vapeur en milieu alcalin. Après 3 distillations, on obtient 4 g d'un produit bouillant à $106-107^\circ$ sous 20 mm; Rdt = 11 %.

Analyse (chlorhydrate): $C_{11}H_{12}N Cl$:

Calc. %:	C 66,16	H 9,02	N 7,01	Cl 17,79
Tr.:	64,88	9,17	6,93	18,80

Méthyl tert-butylaniline.

On traite la *tert-butylaniline* par l'iodure de méthyle et purifie par action de l'isocyanate de phényle (68); Rdt = 18 %; $Eb_{32} = 108-109^\circ$ au lieu de $81-82^\circ$ sous 39 mm, indiqué par l'auteur. Le point d'ébullition trouvé est au contraire en accord avec les données de VAN HOEK (70): $Eb_{30} = 96-98^\circ$. Le point de fusion du picrate concorde bien avec celui qui est indiqué par HICKINBOTTOM (68): $F = 162-163^\circ$.

Ethyl-tert-butylaniline.

On chauffe 7,6 g de *tert-butylaniline* avec 10,1 g d'iodure d'éthyle en présence d'une solution 1M de carbonate de sodium, à deux reprises. On transforme la *tert-butylaniline* n'ayant pas réagi par l'isocyanate de phényle, et après entraînement à la vapeur en présence de carbonate de sodium, on purifie encore l'éthyl *tert-butylaniline* en faisant le picrate; Rdt en picrate: 4,4 g = 22 %; $F = 169^\circ$ (alcool et éther anhydres).

Analyse (picrate) $C_{18}H_{22}N_4O_7$:

Calc. %:	C 53,20	H 5,41	N 13,79
Tr.:	52,63	5,46	13,88

On repasse à l'amine en chauffant le pierate avec de l'ammoniaque, puis on entraîne à la vapeur. *Ethyl tert-butylaniline*: Eb₁₄ = 87-88°.

Diméthyl o-bromaniline.

L'*o-bromaniline* a été obtenue par réaction de Sandmeyer sur l'*o*-nitraniline et réduction de l'*o*-bromonitrobenzène ainsi formé par l'étain et l'acide chlorhydrique; Rdt = 35%; Eb₁₆ = 108-110°. La *diméthyl o-bromaniline* a été préparée par action du sulfate de méthyle en gros excès sur la base primaire; Eb₁₄ = 107-108°.

iso-Propylaniline.

Préparée par action du bromure d'*iso*-propyle sur l'aniline et purification par action du chlorure de zinc (69); Rdt = 79 %; Eb₁₄ = 90°.

Di-iso-propylaniline.

Méthode employée.

Chauffage à reflux, pendant 20 h, d'un mélange d'*iso*-propylaniline et iodeure d'*iso*-propyle en excès, en rajoutant une solution de carbonate de sodium au bout de 10 h. Après trois distillations fractionnées, Rdt = 20 %; Eb₁₈ = 101,5-103,5°. L'*iodure* a été préparé par action d'iode sur l'alcool *iso*-propylique, en présence de phosphore rouge; Rdt = 78 %; Eb = 89°.

Essais infructueux.

1) Voulant, pour des raisons économiques, partir du bromure d'*iso*-propyle au lieu de l'*iodure*, je n'ai recueilli en fin d'opération, que l'*iso*-propylaniline de départ, contrairement à Rosser et Ritter (71).

2) J'ai recommencé dans les mêmes conditions, mais en ajoutant de l'alcool; je n'ai obtenu que des traces de base tertiaire que je n'ai même pas pu distiller.

3) Enfin, j'ai voulu essayer la méthode employée par FRIES pour la N-diméthyl tribromaniline (72), en effectuant le chauffage en présence de magnésie, mais ici aussi, je n'ai obtenu qu'une très petite quantité de base tertiaire.

tert-Amylaniline.

Préparée par la méthode d'HICKINBOTTOM (68), en partant du bromure d'amyne tertiaire au lieu d'*iodure*, ce qui a donné un rendement de 12 % au lieu de 44 %; Eb₁₆ = 109°.

tert-Hexylaniline.

Préparée par action de l'*iodure* d'hexyle tertiaire sur l'aniline et purification par acétylation (68); Rdt = 26 %; Eb₂₈ = 140°.

L'*iodure* a été préparé en saturant le méthyl-diéthyl-carbinol (obtenu par synthèse magnésienne) d'acide iodhydrique gazeux, lui-même obtenu en chauffant un mélange d'iode et de tétraline en excès, et en faisant passer le mélange gazeux d'iode et d'acide iodhydrique par un flacon laveur à tétraline et un flacon laveur à acide iodhydrique; l'*iodure* est ensuite lavé à l'eau, puis avec des solutions diluées de soude et de sulfate de sodium; on sèche, distille; Rdt = 60 %; Eb₃₈ = 67°.

iso-Butylaniline.

Préparée par action de bromure d'*iso*-butyle (50) sur un excès d'aniline et séparation des bases par le chlorure de zinc (69); Rdt = 62 % au lieu de 41 % indiqué par l'auteur; Eb₃₀ = 126-127°.

Un essai de préparation par réaction de quantités équimoléculaires de formanilide, bromure d'*iso*-butyle et potasse dans l'alcool (73) n'a donné aucun résultat.

néo-Pentylaniline.

Le bromure de *néo*-pentyle étant très peu réactif, j'ai préféré opérer de la façon suivante: à partir de pinacoline, on prépare l'acide triméthylpyruvique que l'on chauffe ensuite avec de l'aniline; il suffit alors d'hydrogéner la base de Schiff ainsi obtenue pour avoir la *néo*-pentylaniline.

La *pinacoline*, préparée par déshydratation de l'hydrate de pinacone (préparé à partir d'acétone (74)) a été obtenue avec un rendement de 60 %; Eb = 103-107° (74). L'*acide triméthylpyruvique* préparé par oxydation de la pinacoline, n'a été obtenu qu'avec un rendement de 50 %, à deux reprises, au lieu de 80 % indiqué par RICHARD (75); F = 91°. La *triméthyléthylidèneaniline*, également préparée par RICHARD qui ne mentionne aucun rendement, a été obtenue avec un rendement de 31 %; Eb₁₇ = 94-99°. Enfin, la dernière étape, réduction de la base de Schiff, a été effectuée par hydrogénation au sodium et à l'alcool. Après plusieurs distillations fractionnées, on obtient une *amine* qui bout à 109-111° sous 13 mm.

Analyse C₁₁H₁₇N:

Calc. %:	C 80,98	H 10,42	N 8,58
Tr.:	80,99	10,37	9,10

Di-iso-butylaniline.

On chauffe à reflux pendant 20 h un mélange de mono-*iso*-butylaniline et d'*iodure* d'*iso*-butyle en excès, en ajoutant au bout de 10 h une solution de carbonate de sodium. Après deux distillations, Rdt = 42 %; Eb₁₇ = 131-133°. L'*iodure* a été préparé par action d'iode sur l'alcool butylique, en présence de phosphore rouge (48).

Essais infructueux.

— Chauffage, pendant 12 h, d'un mélange d'aniline et de bromure d'*iso*-butyle en gros excès, en présence de bicarbonate de sodium; on n'obtient que de la mono-*iso*-butylaniline.

— Chauffage de mono-*iso*-butylaniline avec un excès de bromure d'*iso*-butyle dans l'alcool; on n'obtient que des traces de base tertiaire.

— Le résultat n'est pas meilleur dans les mêmes conditions, mais en présence de lessive de soude.

— Chauffage d'*iso*-butylaniline et de bromure d'*iso*-butyle en présence de magnésie: résultat presque nul.

— Chauffage d'aniline et de bromure en excès dans l'alcool *iso*-butylique, selon STUDER (76): résultat nul.

Di-n-butylaniline.

On chauffe au bain-marie dans l'alcool, un mélange de mono-*n*-butylaniline et de bromure de butyle en quantités équimoléculaires. Au bout de 5 h, on rajoute une autre portion de bromure et de la lessive de soude, et chauffe encore pendant 6 h. Rdt = 30 %; Eb₁₃ = 144,5°.

m-Xylidine vic. (Diméthyl-2,6 aniline).

Échantillon commercial (*), Eb₁₁ = 94°5.

Monométhyl m-xylidine vic.

Préparée par chauffage de xylidine en excès avec de l'*iodure* de méthyle, et purification par nitrosation (77); on repasse à l'amine en traitant le dérivé nitrosé par l'étain et l'acide chlorhydrique concentré, selon une méthode générale de VOGEL (55); Rdt = 46 %; Eb = 197-200 (non corrigé).

Diméthyl m-xylidine vic.

On traite la base primaire par un gros excès d'*iodure* de méthyle et purifie par acétylation (78); Rdt = 20 %; Eb₁₃ = 74,5-75°.

o-tert-Butylaniline.

Préparée par réduction du dérivé nitré, lui-même obtenu par nitration du *tert*-butylbenzène et séparation des isomères par distillation.

(*) Je remercie la Société des Produits Chimiques et Matières Colorantes de Mulhouse qui nous a aimablement fourni la *m-xylidine vic.*

Le *tert*-butylbenzène a été préparé* par la méthode de Friedel et Crafts; Rdt = 70 %; Eb = 166-169°. La nitration a été effectuée à l'aide d'un mélange sulfonitrique (79): Rdt = 10 % en isomère *o*-nitré. Le rendement est encore plus mauvais si l'on effectue la nitration en milieu anhydride et acide acétiques, au moyen d'acide

nitrique de densité 1,5 (80). Finalement, j'ai gardé les fractions 140-145° sous 45 mm. Le traitement par le fer et l'acide chlorhydrique (79) ayant donné de mauvais résultats, la réduction a été effectuée par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique en milieu eau-alcool; Rdt = 50 %; Eb₁₅ = 106-108°.

CHAPITRE III

Étude de l'équilibre d'ionisation des amines.

PREMIÈRE PARTIE.

MESURE DES CONSTANTES DE DISSOCIATION

RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS GÉNÉRALES

Dans la théorie classique, un acide est un corps capable d'augmenter la concentration des ions H⁺ de l'eau, tandis qu'une base est une substance capable d'augmenter la concentration des ions HO⁻. Dans ce dernier cas, l'équilibre s'écrit:



Cette théorie a rencontré des difficultés, en particulier pour rendre compte de la basicité de l'ammoniaque et des amines, car elle implique une hydratation préalable,



hypothèse en désaccord avec les résultats de recherches sur l'absorption des solutions aqueuses d'amines dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge. Il est donc préférable d'adopter la théorie de BRÖNSTED qui définit les acides comme des donneurs et les bases comme des accepteurs de protons; à chaque acide correspond une base, et inversement.

Dans le cas particulier de l'ammoniac et des amines, on peut alors envisager, quel que soit le solvant utilisé, l'équilibre de dissociation acide de l'ion ammonium



et la constante correspondante

$$K_H = \frac{[RR'R''N][H^+]}{[RR'R''NH^+]} \quad (3)$$

En solution aqueuse, les deux constantes K_H et K_b sont reliées

par le produit ionique de l'eau:

$$K_b = \frac{K_w}{K_H} \quad (4)$$

avec K_w = 10⁻¹⁴ environ à 25° (81).

Ces relations ne sont rigoureusement valables que pour les activités. On sait que l'activité *a* et la concentration *c* sont liées par la relation *a* = *f*. *c* (5), *f* étant le coefficient d'activité qui tend vers 1 quand *c* tend vers 0. Aux faibles concentrations, les solutions se comportant généralement comme des solutions idéales, il est admissible de confondre activité et concentration. D'ailleurs, dans tous les cas où c'était nécessaire, j'ai fait les corrections correspondantes.

Rappelons également que dans la notation logarithmique de SÖRENSEN, la relation (3) devient (en remplaçant R' et R'' par H, pour simplifier)

$$pK_H = pH - \log \frac{[RNH_2]}{[RNH_3^+]} \quad (6)$$

(équation d'HENDERSON)

et la relation (4) devient

$$pK_H = pK_w - pK_b \quad (7)$$

Enfin, on sait que la variation d'énergie libre correspondant à la réaction $RNH_3^+ \rightleftharpoons RNH_2 + H^+$ est égale à

$$\Delta G = -RT \log K_H = 2,3 RT pK_H \quad (8)$$

MÉTHODES DE MESURE

Pour déterminer le pK_H, il faut, d'après la relation (6), connaître le rapport des concentrations des ions ammonium et des molécules neutres présents dans la solution, à un pH donné. Pour cela, on opère sur un mélange (tampon) de l'amine et de son sel. Dans ces conditions, on peut considérer que tous les ions de la solution proviennent du sel, l'ionisation de celui-ci étant totale. Il y a deux manières de procéder:

1) on fixe la concentration du sel par addition de quantités déterminées d'acide chlorhydrique à l'amine, et on mesure le pH de la solution;

2) on fixe le pH en dissolvant le composé étudié dans une solution tampon beaucoup plus concentrée, et on dose les ions ou les molécules non ionisées, ce qui a été fait pour les amines aromatiques par spectrophotométrie.

1) Méthode potentiométrique.

Les mesures ont été effectuées à l'aide de divers potentiomètres (Carpéni-Constant, Radiometer (*) ou Mec), en général au moyen d'électrodes en verre. On a opéré à la température ambiante, généralement sans thermostat, mais dans ce cas, on déposait les solutions plusieurs heures à l'avance dans la pièce où se trouvait le pH-mètre, afin de laisser toutes les températures s'égaliser. Afin d'avoir des résultats comparables entre eux, on a corrigé toutes les valeurs pour les ramener à la température de 25° à laquelle sont rapportées beaucoup de données de la littérature.

J'ai préféré ne pas me servir de la graduation en pH, les électrodes en verre n'ayant pas toujours le coefficient théorique de 58 mV par unité de pH à 20°. J'ai donc utilisé la graduation en potentiel, en établissant la courbe d'étalonnage de l'électrode; il est nécessaire de refaire souvent cet étalonnage, car la droite généralement obtenue peut se déplacer parallèlement à elle-même d'un jour à l'autre, et même quelquefois au cours d'une même séance de travail.

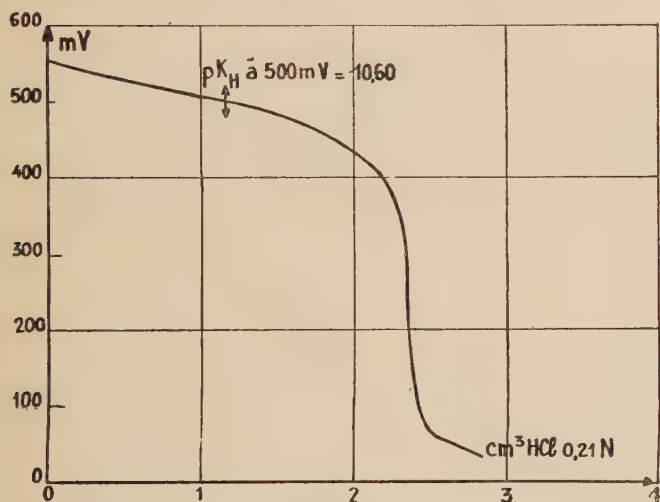


Fig. 2. — Courbe de titrage de l'hexahydrobenzylamine, à 20° (52 cm³ de solution N/100 dans l'eau).

Voici quelques-uns des tampons employés :

- solution saturée de tartrate acide de potassium : pH = 3,57 à 20° (82);
- solution 0,05 M de phthalate acide de potassium : pH = 4,00 entre 10 et 30° (83);
- solution 0,01 M de phosphate monopotassique + solution 0,01 M de phosphate disodique : pH = 6,97 à 20° (84);
- solution 0,01 M de borax : pH = 9,22 à 20° (85);
- 100 cm³ de solution 0,1 M d'acide chlorhydrique + 500 cm³ de solution 0,1 M de carbonate de sodium : pH = 10,55 à 20° (86).

Ces tampons sont d'un emploi commode, car ils sont

(*) Je tiens à remercier M. R. SCHAAL qui m'a aidé de ses conseils, et a mis à ma disposition les ressources de son laboratoire.

stables et ont des coefficients de température bien connus. Pour éviter des erreurs accidentelles, j'ai d'ailleurs vérifié chaque tampon à l'électrode d'hydrogène.

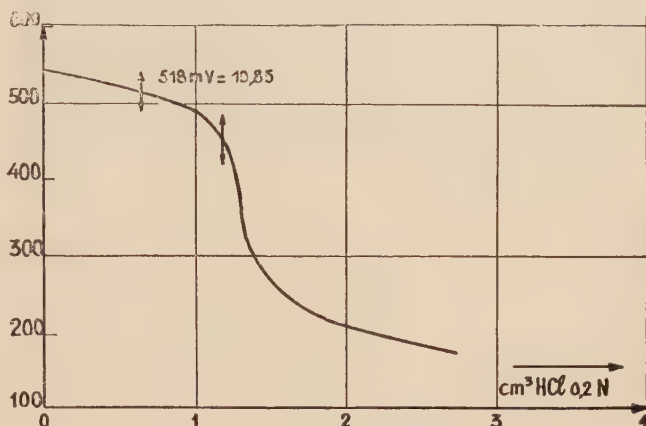


Fig. 3 — Courbe de titrage de la *tert*-butylcyclohexylamine, à 18°, dans l'eau (50 cm³ de solution 0,0097 N).

En pratique, lors de la détermination des pK_H , pour avoir une vérification de la pureté des amines, et pour éviter les erreurs accidentelles, j'ai établi une courbe de titrage complète dans le cas des amines ayant un point d'inflexion assez net. Cela m'a permis de déterminer avec précision le point de demi-neutralisation dont le pH, d'après la relation (6) est égal au pK_H ,

$$pK_H = pH_{1/2} \quad (6')$$

et de vérifier qu'un point quelconque de la courbe, assez loin du début ou de la fin de neutralisation, redonne la même valeur par le calcul. (J'ai employé un acide chlorhydrique assez concentré pour ne provoquer qu'une variation de volume négligeable).

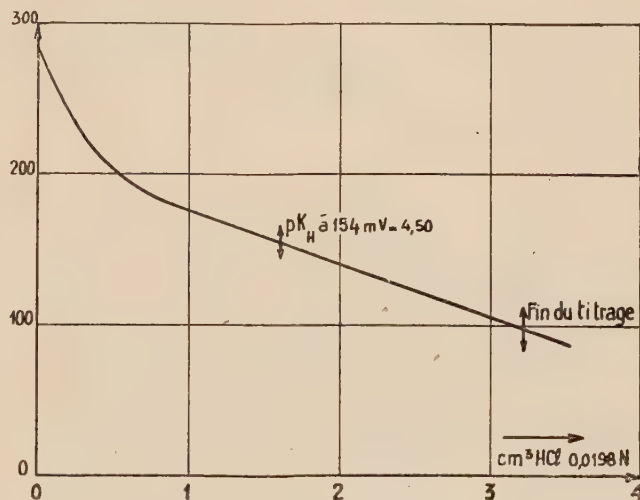


Fig. 4. — Courbe de titrage de l'iso-butylaniline dans l'alcool à 10 %, à 19° (63 cm³ de solution 0,001 N).

Les courbes de titrage d'amines ayant un pK_H assez élevé, comme les amines aliphatiques, ont en général une allure analogue à la courbe de l'hexahydrobenzylamine représentée figure, 2.

L'examen de la courbe renseigne sur la pureté de l'amine : c'est ainsi que la courbe de titrage de la *tert*-butylcyclohexyl-

amine, que j'avais essayé de préparer par hydrogénation de la *tert*-butylaniline, m'a permis de voir que le produit n'était pas pur, avant même de le donner à l'analyse (cf. fig. 3).

Quant aux amines aromatiques, elles sont, pour la plupart, des bases très faibles, et la fin de la courbe de titrage se confond pratiquement avec la courbe de dilution que l'on obtiendrait en ajoutant de l'acide chlorhydrique dans l'eau (voir fig. 4). Dans ce cas, j'ai souvent préféré partir du chlorhydrate de l'amine que j'ai titré à l'aide de soude ou de potasse; on obtient alors des courbes analogues à celle de la figure 5.

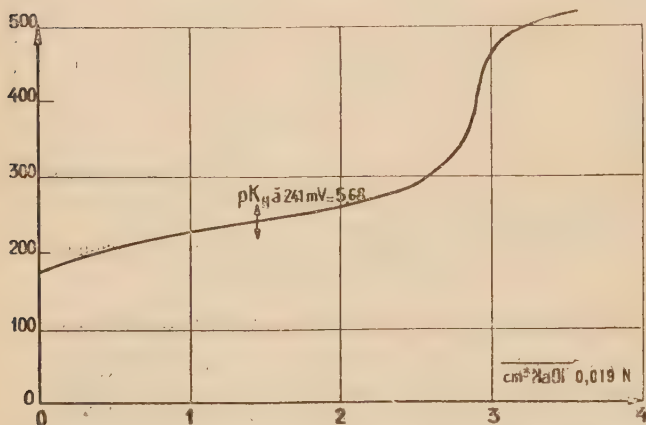


Fig. 5. — Courbe de titrage du chlorhydrate d'iso-propylaniline dans l'alcool à 10 %, à 25° (50 cm³ de solution 0,001 N).

Quelquefois également, j'ai opéré sur les chlorhydrates d'amines aliphatiques, car lorsque ces amines étaient trop volatiles ou carbonatables, j'ai préféré les conserver à

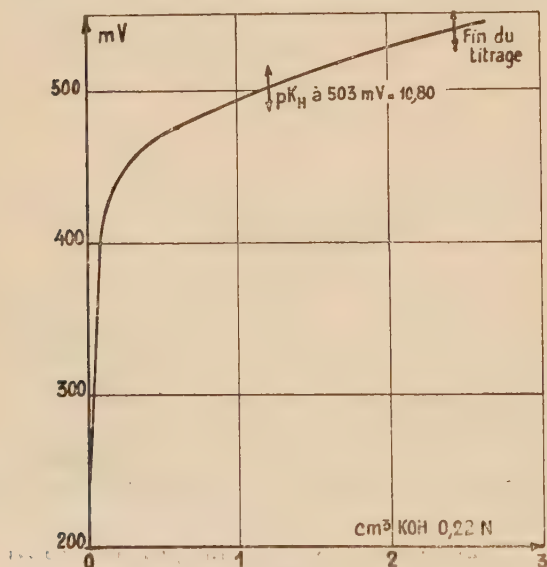


Fig. 6. — Courbe de titrage du chlorhydrate de cyclohexylamine dans l'eau; à 18° (55 cm³ de solution 0,01 N).

l'état de chlorhydrates. Dans ce cas également, il est inutile de faire une courbe de titrage complète, les courbes obtenues étant du type de celle de la figure 6; il suffit de déterminer trois ou quatre points autour du pH de demi-neutralisation.

CORRECTIONS

1) Correction d'activité.

Pour des concentrations suffisamment faibles (M/1 000), on peut utiliser la formule (6) exprimée en concentrations. Cependant, cette formule n'est plus rigoureuse à des concentrations plus élevées, en particulier pour les amines aliphatiques sur lesquelles on a opéré en solution M/100. Dans ce cas, il faut tenir compte de la correction d'activité qui a été effectuée au moyen de la formule de DEBYE et HUCKEL simplifiée (87) donnant le logarithme du coefficient d'activité, qu'il suffira d'ajouter au pK_H expérimental :

$$\log f_i = -BZ_i^2\sqrt{\mu}$$

où z = valence de l'ion

B = une constante qui dépend du solvant et de la température. Pour l'eau à 15°, $B = 0,496$, à 25° $B = 0,505$ (88). On adoptera, dans le cas présent, la valeur moyenne 0,5 pour B .

$\mu = 1/2 \sum c_i Z_i^2$, force ionique de la solution.

Il est tout à fait légitime d'employer cette formule simplifiée aux faibles concentrations où l'on a opéré ($c \leq M/100$). Cette correction est négligeable dans le cas des amines aromatiques où la concentration n'a jamais dépassé M/1 000 et il est inutile d'en tenir compte, même si l'on a opéré sur la solution de chlorhydrate d'amine. Cette formule donne d'ailleurs à peu près les mêmes résultats que ceux qui ont été obtenus par HALL et SPRINKLE, par emploi de la formule d'interpolation cubique de BJERRUM et UNMACK (3, 89).

2) Correction d'hydrolyse.

Lorsqu'on se trouve en milieu fortement acide ou alcalin, à pH inférieur à 4 ou supérieur à 10, il n'est plus possible de négliger l'ionisation de l'eau; on ne peut plus considérer que la quantité d'ions RNH_3^+ est égale à la quantité d'acide introduit, car une partie de cet acide sert à porter le milieu au pH considéré. Il faut donc modifier la relation (6) de façon à tenir compte de cette correction, et la relation devient :

$$pK_H = pH - \log \frac{c - x + [H^+] - [HO^-]}{x - [H^+] + [HO^-]} \quad (9)$$

toujours à condition de se placer loin du début ou de la fin de la courbe de neutralisation (87, 88).

Pour les composés dont les pK_H sont situés au milieu de l'échelle des pH, et pour des concentrations suffisamment grandes, on voit d'après cette formule que l'on peut négliger les concentrations des ions H^+ et HO^- , et appliquer la relation (6) ou la relation (6'). Pour les amines dont le pK_H est supérieur à 10, on peut négliger $[H^+]$ qui est très faible, mais non $[HO^-]$; on a alors au point de demi-neutralisation :

$$pK_H = pH_{1/2} - \log \frac{c/2 - [HO^-]}{c/2 + [HO^-]} \quad (*)$$

3) Correction de température.

Les résultats obtenus ont été ramenés à la température de 25° qui est celle de la plupart des données de la littérature.

Un traitement rigoureux aurait exigé la détermination du coefficient de température pour chaque type de composé étudié. J'ai estimé cependant que l'emploi des coefficients de température déterminés par HALL et SPRINKLE pour différents composés, à différents niveaux de l'échelle des pH, n'introduirait pas d'erreur sensible, les corrections ne portant que sur quelques degrés, huit ou neuf au maximum.

(*) $[HO^-]$ se déduit du produit ionique de l'eau, pK_w , qui est égal à 14,346 à 15°, 14,167 à 20° et 13,996 à 25° (81).

Néanmoins, pour pouvoir au besoin étudier ultérieurement ces corrections avec plus de précision, j'ai indiqué avant tout, dans les tableaux III et IV, les résultats expérimentaux sans aucune correction.

HALL et SPRINKLE ont constaté expérimentalement que les coefficients de température étaient sensiblement égaux

Cas des amines insuffisamment solubles dans l'eau.

Si l'on opère en solution aqueuse trop diluée, les termes $(c-x)$ et x de l'équation (9) devenant petits, (H^+) et (HO^-) prennent une grande importance, et l'on est alors

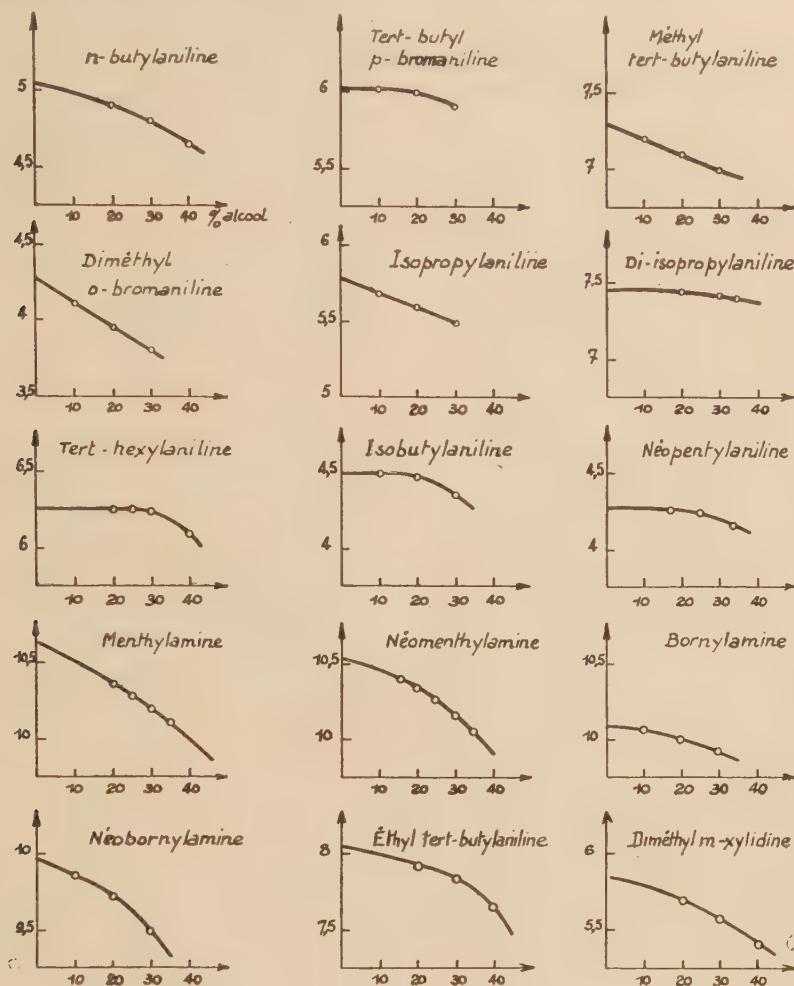


Fig. 7. — pK_H en fonction de la teneur en alcool.

pour une même basicité, et augmentaient régulièrement en valeur absolue, avec le pK_H (3). Leurs données permettent d'établir le tableau suivant :

pK_H	$\Delta pK_H/\Delta t$
De 3,8 à 4,3 environ	— 0,013
— 4,4 à 4,7 —	— 0,014
— 4,8 à 5,4 —	— 0,015
— 5,5 à 6,4 —	— 0,016
— 6,5 à 6,9 —	— 0,017
— 7,0 à 7,9 —	— 0,018
— 8,0 à 8,9 —	— 0,019
— 8,9 à 9,6 —	— 0,020
— 9,7 à 10,4 —	— 0,021
— 10,5 à 11,3 —	— 0,022

obligé de faire une forte correction qui réduit la précision. On risque de plus une précipitation partielle dont on ne s'aperçoit pas toujours, et les amines aliphatiques se carbonatent encore plus facilement. Il est donc préférable de dissoudre de telles amines dans des mélanges eau-éthanol. On opère à différentes teneurs en alcool, et extrapole à l'eau pure les pK_H apparents ainsi obtenus. La validité de telles extrapolations déjà employées par HALL et SPRINKLE a pu être vérifiée, entre autres, par KIEFFER (90) et par P. RUMPF, R. SCHAAL et moi-même (travail en cours d'impression). On trouvera ci-dessous les résultats de mesure aux différentes concentrations d'alcool (tableau 1) ainsi que les courbes correspondantes (fig. 7).

Définissons enfin ce qui est appelé ici pourcentage d'alcool : le mélange à $x\%$ d'alcool est préparé à partir de $x\text{ cm}^3$ d'alcool absolu, étendus à 100 avec de l'eau, sans tenir compte de la contraction du mélange.

TABLEAU I.

Extrapolation des pK_H apparents d'amines mesurés dans des mélanges eau-alcool.

Amines	c	t°	alcool %	pK _H mesuré dans l'alcool	pK _H extrapolé à l'eau pure
<i>n</i> -Butylaniline	0,002	30°	20 30 40	4,90 4,80 4,65	5,05
<i>tert</i> -Butyl <i>p</i> -bromaniline	0,001	19°	10 20 30	6,02 6,00 5,91	6,03
Méthyl <i>tert</i> -butylaniline	0,0013	31°	10 20 25	7,20 7,10 7,00	7,30
Diméthyl <i>o</i> -bromaniline	0,0015	30°	10 20 30	4,10 3,95 3,80	4,25
<i>iso</i> -Propylaniline	0,001	25°	10 20 30	5,68 5,58 5,49	5,77
Di- <i>iso</i> -propylaniline	0,001	19°	20 30 35	7,45 7,42 7,40	7,47
Ethyl <i>tert</i> -butylaniline	0,001	24°	20 30 40	7,92 7,83 7,67	8,05
<i>tert</i> -Hexylaniline	0,001	30°	20 25 30 40	6,26 6,26 6,25 6,10	6,26
<i>iso</i> -Butylaniline	0,001	19°	10 20 30	4,50 4,48 4,37	4,51
<i>néo</i> -Pentylaniline	0,001	18°	17 25 34	4,26 4,24 4,16	4,27
Diméthyl <i>m</i> -xylidine vic.	0,0011	23°	20 30 40	5,68 5,57 5,40	5,85
Menthylamine	0,01	18°	20 25 30 35	10,35 10,28 10,20 10,10	10,62
<i>néo</i> -Menthylamine	0,01	17°	20 25 30 35	10,34 10,26 10,15 10,05	10,52
Bornylamine	0,002	25°	10 20 30	10,06 10,00 9,92	10,09
<i>néo</i> -Bornylamine	0,002	25°	10 20 30	9,85 9,71 9,49	9,95

Précision des mesures.

Les tampons utilisés pour l'étalonnage de l'électrode en verre étaient vérifiés à l'aide d'une électrode d'hydrogène et du potentiomètre Radiometer permettant une précision de 1 mV. La précision des lectures sur le pH-mètre Meci peut être estimée à 1 mV, soit 0,02 unité de pH, et sur le pH-mètre Carpeni-Constant à 2 mV, soit 0,04 unité de pH. Les erreurs dans l'établissement de la courbe d'étalonnage et dans son utilisation pour convertir les potentiels en pH peuvent être évaluées à $\pm 0,02$ unité. Les erreurs de pesée pour la préparation des solutions peuvent être considérées comme négligeables, de même que les erreurs provenant des lectures de la micro-burette, car au voisinage de la demi-neutralisation, le pH varie peu pour un petit défaut ou un petit excès de réactif.

On peut donc admettre une erreur totale de $\pm 0,04$ unité de pH sur la valeur du pK_H obtenue à la température de l'expérience. L'erreur est plus grande pour les pK_H mesurés par extrapolation à l'eau; on admettra dans ce cas une précision de 0,05 unité.

Cas des milieux alcalins (pH supérieur à 9).

Pour certaines *tert*-alcoylamines, il y a eu de plus une erreur systématique: lorsque j'ai commencé cette étude, je ne disposais pas d'un pH-mètre très précis, et surtout, les électrodes utilisées fonctionnaient mal en milieu alcalin; elles n'étaient peut-être même pas en verre Corning 015 et n'avaient pas la pente théorique de 58 mV à 20°. J'utilisais à cette époque la graduation en pH, mais pour remédier à cet inconvénient, j'établissais une courbe d'étalonnage en portant sur un graphique le pH lu sur l'appareil en fonction de la solution tampon employée dont le pH réel était connu (fig. 8). L'étalonnage des électrodes variait rapidement et il fallait le refaire très souvent.

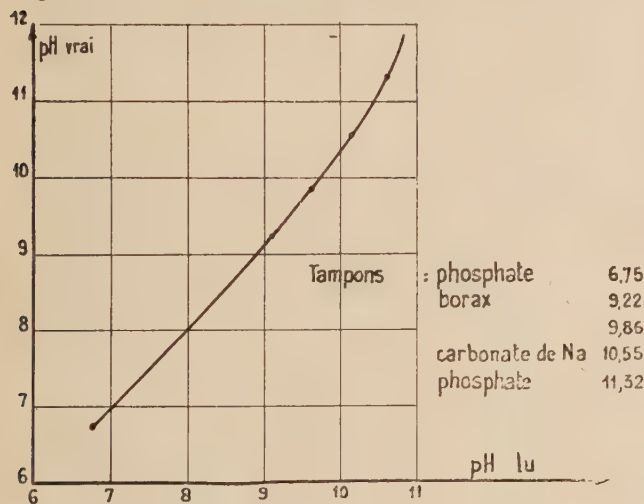


Fig. 8. — Etalonnage de l'électrode de verre.

Ces raisons m'ont donné l'idée de vérifier les premières mesures lorsque j'ai pu disposer d'un appareillage plus précis, et en particulier d'électrodes spéciales pour milieux alcalins: effectivement, presque toutes ces valeurs, malencontreusement publiées dans une note aux Comptes Rendus (91), sont systématiquement trop élevées, malgré les précautions d'étalonnage.

Toutes ces erreurs sont dues à la perméabilité des électrodes en verre vis-à-vis des ions sodium. En effet, j'utilisais, pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, des solutions tampon contenant toutes des sels de sodium. Cette question des erreurs d'ions sodium est bien discutée par DOLE dans son livre (81) et par KIEFFER (90). Il en ressort qu'il n'est pas correct de comparer des solutions

alcalines non sodiques à des solutions alcalines contenant des ions sodium; l'erreur est d'autant plus grande que l'on se trouve à des pH plus élevés et que l'on a des solutions plus concentrées en ions Na^+ . Lorsqu'on déduit le pH d'une solution non sodique d'une courbe d'étalonnage effectuée à l'aide de tampons sodiques, les valeurs trouvées sont trop élevées; il en est d'ailleurs de même si l'on compare des solutions peu concentrées en ions Na^+ à des tampons de concentration beaucoup plus forte, ce qui était le cas lorsque je titrais les chlorhydrates d'amine par la soude.

Par la suite, pour éviter ces erreurs, lorsque je ne disposais pas d'une électrode spéciale pour milieux alcalins, non sensible aux ions Na^+ , j'ai employé des tampons au potassium qui donnent des erreurs pratiquement négligeables à la concentration utilisée. Il va sans dire que les résultats qui figurent dans le présent travail sont ceux qui ont été obtenus soit avec une électrode pour milieux alcalins, soit avec des tampons au potassium, et emploi de potasse pour titrer les chlorhydrates d'amines.

2) Méthode spectrophotométrique.

Je me suis servie de cette méthode dans les quelques cas où la solubilité trop faible des amines aromatiques (inférieure à M/1 000) ne permettait pas d'opérer par potentiométrie à une concentration suffisamment élevée pour avoir une précision convenable.

Principe de la méthode.

Cette méthode, employée par d'autres auteurs (92) repose sur le fait que les bases libres et les ions ont des spectres d'absorption tout à fait différents dans l'ultra-violet. Les amines aromatiques étudiées possèdent dans l'ultra-violet facilement accessible, une ou deux bandes d'absorption caractéristiques de la fonction amine libre, et assez intenses pour permettre l'étude de ces bases à de faibles concentrations. Ces bandes qui disparaissent ou se modifient par salification, permettent donc le dosage spectrophotométrique de l'amine libre dans des solutions tampon de pH connu, où l'on a dissous une quantité connue d'amine. On peut alors connaître le rapport amine/ion ammonium qu'il suffit d'introduire dans la relation (6) pour avoir le pK_H .

Le dosage de l'amine libre est basée sur la validité de la loi de Beer,

$$c = \frac{1}{\epsilon l} \log \frac{I_0}{I}$$

avec c = concentration moléculaire
 ϵ = coefficient d'extinction moléculaire
 l = épaisseur de solution traversée par le faisceau lumineux
 $\log \frac{I_0}{I} = d$, densité optique lue sur le spectrophotomètre.

que l'on a pris soin de vérifier dans chaque cas, en faisant le spectre à plusieurs concentrations différentes.

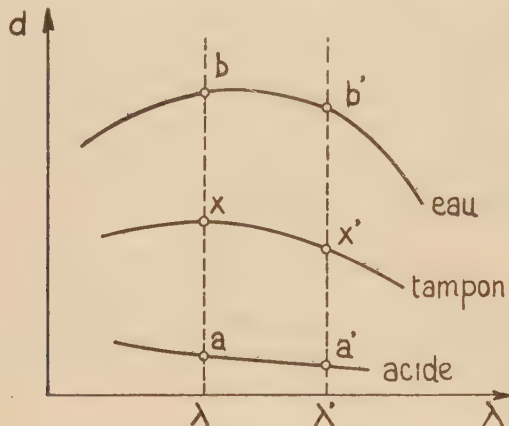
Mode opératoire.

On détermine d'abord, à l'aide du spectrophotomètre Beckman, les spectres ultraviolets de l'amine dans l'eau (légèrement alcalinisée pour neutraliser l'acidité de l'eau distillée), puis dans une solution acide (on ajoute un gros excès d'acide chlorhydrique pour être sûr que l'amine est entièrement ionisée). La petite quantité de soude et l'acide chlorhydrique ainsi additionnés à la solution d'amine sont également ajoutés à la solution de référence par surcroît de précaution, bien qu'ils n'absorbent pas dans la région considérée.

On superpose alors les spectres, ainsi obtenus, de l'amine et du chlorhydrate, et on choisit une zone de longueurs d'onde où ils diffèrent le plus possible. La densité optique étant proportionnelle à la concentration, on choisit cette

dernière, dans la mesure où la solubilité le permet, de manière à avoir des densités optiques d'amine pure aussi élevées que possible, tout en étant encore mesurables avec une bonne précision; de cette façon, les densités optiques ne seront pas encore trop faibles au voisinage de la demi-neutralisation.

Enfin, une fois la zone de longueurs d'onde choisie, on mesure les densités optiques de solutions d'amines ayant la concentration voulue, successivement dans l'eau (b ou b' = densité optique de la base pure), dans une solution



d'acide chlorhydrique (a ou a' = densité optique de l'ion ammonium), et dans plusieurs solutions tampon de pH aussi proches que possible du point de demi-neutralisation (x ou x' = densité optique du mélange base-ion en équilibre au pH du tampon considéré). On obtient les points correspondant au schéma ci-contre.

Le rapport amine/ion ammonium est alors déterminé de la façon suivante : les densités optiques étant additives et proportionnelles aux concentrations des formes moléculaire ou ionique en présence dans le mélange tampon, si

l'on appelle c le coefficient de non-ionisation (base libre) et par conséquent $(1 - c)$ le coefficient d'ionisation, on peut écrire :

$$c \cdot b + (1 - c) a = x$$

d'où l'on tire

$$c = \frac{x - a}{b - a}$$

En faisant le rapport $(RNH_2)/(RNH_3^+)$ qui est évidemment égal au rapport $c/(1 - c)$, et en l'introduisant dans l'équation générale d'Henderson, il vient finalement :

$$pK_H = pH - \log \frac{x - a}{b - x} \quad (10)$$

Du point de vue pratique, les solutions d'amine étaient préparées par pesée dans une petite quantité connue d'alcool, et par des dilutions successives jusqu'à une concentration double de la concentration finale, de telle manière que la teneur finale en alcool ne dépasse pas 1 %; pour ne pas fausser la valeur du pK_H , on ajoutait le même pourcentage d'alcool à la solution de référence. Les solutions à étudier étaient alors préparées par mélange de volumes égaux de la solution d'amine et de la solution tampon, également de concentration double de la concentration à obtenir. Les tampons employés étaient ceux de MAC ILVAINE au phosphate disodique et à l'acide citrique (93). J'ai utilisé des mélanges variant de 0,1 ou 0,2 unité de pH, en contrôlant toujours leurs valeurs au pH-mètre. J'ai vérifié également que la petite quantité d'amine ajoutée (concentration de l'ordre de 10^{-4}) ne faisait pas varier le pH du tampon.

Corrections et résultats.

La correction d'activité n'est pas nécessaire aux concentrations très faibles auxquelles on opère.

La correction d'hydrolyse et de dilution n'est pas nécessaire non plus, le pH n'étant pas fixé par titrage.

La correction de température est la même que pour la méthode électrométrique.

Voir tableau II les résultats obtenus :

TABLEAU II.
 pK_H d'amines mesurés par la méthode spectrophotométrique

Amines	$c \cdot 10^4$	t°	pH des tampons	λ (mμ)	pK_H correspondant	Valeur adoptée
<i>n</i> -Hexylaniline	0,64	19°	5,80	240	5,42	5,42
				244	5,42	
				246	5,42	
				248	5,43	
			5,50	240	5,41	
				244	5,41	
				248	5,40	
			5,30	242	5,42	
				244	5,42	
				246	5,42	
				248	5,41	
Di- <i>n</i> -butylaniline	0,57	19°	6,40	258	6,29	6,30
				260	6,29	
				266	6,30	
			6,31	258	6,29	
				260	6,29	
				264	6,29	
				266	6,30	
			5,95	256	6,30	
				260	6,29	
				264	6,30	

TABLEAU III.
Basicité des amines aliphatiques.

Amines étudiées	Méthode utilisée	<i>c</i>	<i>t</i> ^o	pK _{Hexp}	pK _{Ha}	pK _{Ht}	pK _{H25}	Valeurs de la littérature
<i>tert</i> -Butylamine	P _{b, s}	0,01	18°	10,80	10,77	10,83	10,68	10,45 (3)
<i>tert</i> -Amylamine (méthyl-2 amino-2 butane)	P _s	0,01	19°	10,82	10,78	10,85	10,72	
<i>tert</i> -Hexylamine (méthyl-3 amino-3 pentane)	P _s	0,01	18°	10,77	10,73	10,78	10,63	
<i>tert</i> -Heptylamine (éthyl-3 amino-3 pentane)	P _s	0,01	18°	10,72	10,68	10,74	10,59	
Méthyl-2 amino-2 heptane	P _s	0,01	18°	10,70	10,66	10,71	10,56	
<i>tert</i> -Octylamine (triméthyl-2,4,4 amino-2 pentane)	P _b	0,01	20°	10,80	10,77	10,84	10,73	
Ethylamine	P _{b, E}	0,01	25°	10,70	10,67	10,75	10,75	10,67 (3)
<i>n</i> -Propylamine	P _{b, E}	0,01	25°	10,70	10,67	10,75	10,75	10,58 (3)
<i>n</i> -Butylamine	P _{b, E}	0,01	25°	10,62	10,59	10,66	10,66	10,63 (3)
<i>n</i> -Amylamine	P _{b, E}	0,01	25°	10,60	10,57	10,64	10,64	10,63 (3)
Cyclohexylamine	P _{b, s}	0,01	18°	10,80	10,77	10,83	10,68	10,64 (3)
Amino-2 heptane	P _b	0,01	19°	10,77	10,74	10,80	10,67	
Amino-1 octane	P _s	0,005	19°	10,68	10,65	10,70	10,57	
<i>tert</i> -Butylcyclohexylamine	P _b	0,005	20°	11,18	11,16	11,34	11,23	
<i>tert</i> -Amylcyclohexylamine	P _b	0,005	20°	11,08	11,06	11,20	11,09	
N-méthyl amino-2 heptane	P _b	0,005	17°	10,93	10,91	10,99	10,82	
Diéthylamine	P _{b, E}	0,01	25°	11,02	10,99	11,16	11,16	10,98 (3)
Di- <i>n</i> -propylamine	P _{b, E}	0,01	25°	10,91	10,88	11,00	11,00	10,91 (3)
Di- <i>n</i> -butylamine	P _{b, E}	0,01	25°	11,08	11,05	11,25	11,25	11,31 (3)
β-Phényléthylamine	P _b	0,01	19°	9,98	9,95	9,96	9,84	9,83 (22)
Hexahydrobenzylamine	P _b	0,01	20°	10,58	10,55	10,59	10,49	
Allylamine	P _b	0,01	25°	9,52	9,49		9,49	
Diallylamine	P _b	0,01	20°	9,42	9,39		9,29	
Triallylamine	P _b	0,01	18°	8,47	8,44		8,31	
α,α-Diméthylbenzylamine	P _b	0,01	20°	10,38	10,35	10,38	10,27	
α,α-Diméthyl β-phényléthylamine	P _b	0,01	20°	10,15	10,12	10,13	10,03	
β-Méthyl β-phényléthylamine	P _b	0,01	19°	9,94	9,91	9,92	9,80	
<i>néo</i> -Pentylamine (diméthyl-2,2 amino-1 propane)	P _s	0,01	17°	10,42	10,38	10,40	10,24	
Amino-3 pentane	P _b	0,01	17°	10,58	10,55	10,59	10,42	
Diméthyl-2,4 amino-3 pentane	P _b	0,01	17°	10,40	10,37	10,40	10,23	
Méthyl-2 cyclohexylamine <i>cis</i>	P _s	0,01	20°	10,60	10,56	10,60	10,49	
Méthyl-2 cyclohexylamine <i>trans</i>	P _s	0,01	20°	10,62	10,58	10,62	10,51	
<i>néo</i> -Menthylamine (<i>cis</i>) (<i>i</i> -propyl-2 méthyl-5 cyclohexylamine)	E	0,01	17°	10,52	10,49	10,52	10,35	
Menthylamine (<i>trans</i>)	E	0,01	18°	10,62	10,59	10,63	10,48	
<i>néo</i> -Bornylamine (<i>cis</i>)	E	0,002	25°	9,95	9,93	10,01	10,01	
Bornylamine (<i>trans</i>)	E	0,002	25°	10,09	10,07	10,17	10,17	
N-diméthyl diméthyl-2,4 amino-3 pentane	P _b	0,002	20°	10,02	10,00	10,06	9,96	

Légende: P_b = potentiométrie appliquée à la base,
P_s = potentiométrie appliquée au sel,
E = extrapolation à partir des mélanges eau-alcool,
c = concentration initiale,
t^o = température,
pK_{Hexp} = pK_H expérimental,
pK_{Ha} = pK_H avec la correction d'activité,
pK_{Ht} = pK_H avec les corrections d'activité et d'hydrolyse,
pK_{H25} = pK_H corrigé et ramené à 25°.

TABLEAU IV.
Basicité des amines aromatiques.

Amines étudiées	Méthode utilisée	<i>c</i>	<i>t</i> ^o	pK _{Hexp}	pK _{H25°}	Valeurs de la littérature
<i>tert</i> -Butylaniline.....	P _{b, s}	0,002	19°	7,10	7,00	6,95-6,97 (59)
<i>n</i> -Butylaniline	E	0,002	30°	5,05	5,12	
<i>n</i> -Hexylaniline	S	10 ⁻⁴ env.	19°	5,42	5,33	
<i>tert</i> -Butyl <i>p</i> -bromaniline.....	E	0,001	19°	6,03	5,93	
<i>tert</i> -Butyl <i>p</i> -toluidine	P _{b, s}	0,001	18°	7,30	7,19	
Méthyl <i>tert</i> -butylaniline	E	0,001	31°	7,30	7,40	
	P _b	0,001	21°	7,46	7,39	7,52-7,56 (59)
Ethyl <i>tert</i> -butylaniline	E	0,001	24°	8,04	8,02	
Di- <i>n</i> -butylaniline.....	S	10 ⁻⁴ env.	19°	6,30	6,21	
Diméthyl <i>o</i> -bromaniline	E	0,0015	30°	4,25	4,31	
<i>iso</i> -Propylaniline	E	0,001	25°	5,77	5,77	
Di- <i>iso</i> -propylaniline	E	0,001	19°	7,47	7,37	
<i>tert</i> -Amylaniline	P	0,001	25°	6,76	6,76	
<i>tert</i> -Hexylaniline	E	0,001	30°	6,26	6,34	
<i>iso</i> -Butylaniline	E	0,001	19°	4,51	4,43	
<i>néo</i> -Pentylaniline.....	E	0,001	18°	4,27	4,17	
Méthyl <i>m</i> -xylidine <i>vic.</i> (N-méthyl diméthyl-2,6 aniline).....	P _{b, s}	0,001	25°	6,12	6,12	
Diméthyl <i>m</i> -xylidine <i>vic.</i>	E	0,001	23°	5,85	5,82	
<i>o</i> - <i>tert</i> -Butylaniline	P	0,001	25°	5,03	5,03	3,78 (70)

Légende: P_{b(s)} = méthode potentiométrique appliquée à la base (au sel),
E = extrapolation à partir de mélanges eau-alcool,
S = spectrophotométrie,
c = concentration initiale,
t^o = température,
pK_{Hexp} = pK_H expérimental,
pK_{H25°} = pK_H ramené à 25°,
Les corrections d'activité et d'hydrolyse ne sont pas nécessaires.

Précision des mesures.

On voit, d'après la relation (10), que la précision des mesures dépend d'une part de la mesure du pH de la solution tampon, d'autre part du terme $\log \frac{x-a}{b-x}$. Un calcul d'erreur très simple montre que l'erreur sur ce terme est d'autant plus faible que *x* est plus différent de *a* et de *b*, et que *a* est plus petit et *b* plus grand. Ces conditions sont assez faciles à réaliser dans le cas des amines notamment, puisque le chlorhydrate absorbe très peu par rapport à la

base. Le terme en logarithme étant alors petit, l'erreur est absolument négligeable.

En conclusion, dans cette méthode, la précision dépend uniquement de la précision avec laquelle on évalue le pH de la solution tampon. Dans le cas présent, les pH ayant été mesurés avec une électrode en verre, selon la méthode habituelle, l'erreur maximum est ici aussi de 0,04 unité de pH.

Les résultats des mesures effectuées par les deux méthodes employées sont rassemblés dans les tableaux III et IV

CHAPITRE IV

Étude de l'équilibre d'ionisation des amines.

DEUXIÈME PARTIE.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Série aliphatique.

Ramification sur le carbone en α par rapport à l'atome d'azote.

Amines primaires.

Il était intéressant de voir si l'encombrement autour du

carbone voisin de l'azote aurait une répercussion sur la basicité des amines.

J'ai donc préparé une série de *tert*-alcoylamines, en commençant tout d'abord par les termes les plus simples, de la *tert*-butyl- à la *tert*-heptylamine. A titre de comparaison avec cette série régulière, j'ai préparé un composé à huit carbones dont l'une des ramifications est une chaîne linéaire plus longue, le méthyl-2 amino-2 heptane, et un autre composé à huit carbones portant également une

ramification plus lointaine, le triméthyl-2,4,4 amino-2 pentane

Comme le montre le tableau V, ces amines ont des basicités voisines de la valeur moyenne trouvée pour les amines primaires aliphatiques étudiées ou citées par HALL et SPRINKLE (3), ou par moi-même. On trouvera dans la colonne de gauche les *tert*-alcoylamines, et dans celle de droite, à titre de comparaison, diverses amines de richesse carbonée égale, linéaires ou ramifiées.

TABLEAU V.

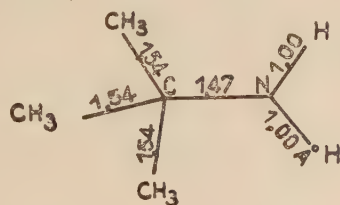
Basicité de tert-alcoylamines et de quelques composés isomères.

(Les pK_H ont été corrigés et ramenés à la température de 25°; les valeurs expérimentales se trouvent dans le tableau III.)

Amine	pK_{H25°	Amine	pK_{H25°
<i>tert</i> -Butylamine	10,68	<i>n</i> -Butylamine	10,66
		<i>i</i> -Butylamine	10,42 (3)
		<i>s</i> -Butylamine	10,56 (3)
<i>tert</i> -Amylamine (méthyl-2 amino-2 butane)	10,72	<i>n</i> -Amylamine	10,64
		<i>i</i> -Amylamine	10,64 (3)
<i>tert</i> -Hexylamine (méthyl-3 amino-3 pentane)	10,63	Cyclohexylamine	10,68
<i>tert</i> -Heptylamine (éthyl-3 amino-3 pentane)	10,59	Amino-2 heptane	10,67
Méthyl-2 amino-2 heptane	10,56	<i>n</i> -Octylamine	10,57
Triméthyl-2,4,4 amino-2 pentane (<i>tert</i> -octylamine)	10,73		

Comme on peut le voir, les pK_H de ces alcoylamines sont tous du même ordre de grandeur, même celui de la *tert*-heptylamine pour laquelle on aurait pu envisager une anomalie, étant donné la difficulté particulière de préparation. L'augmentation de richesse carbonée ne se manifeste pas sur la basicité, comme le montre la basicité des quelques amines à chaîne plus longue (*).

Une faible influence de la ramification en α sur la basicité des amines aliphatiques pourrait peut-être s'expliquer par des considérations purement stériques. Considérons, par exemple, le terme le plus simple, la *tert*-butylamine, et représentons-le avec les longueurs des liaisons dont on trouve les valeurs, entre autres, dans l'ouvrage de PAULING (28).



Ce schéma montre que l'azote est, sur deux de ses trois « côtés », nettement dégagé autour de l'axe de symétrie du nuage électronique correspondant au doublet non apparié; l'arrivée du proton n'est donc guère gênée par le groupement *tert*-butyle. Même quand on passe à un groupement encore plus volumineux (*tert*-amyle, *tert*-hexyle), l'azote n'est pas très encombré dans l'amine primaire.

(*) Comme je l'ai déjà signalé, une partie des résultats figurant dans une publication sur ce sujet aux Comptes Rendus (91) est erronée pour des raisons exposées p. 25.

De toute façon, si l'on suppose que l'encombrement stérique commence déjà à jouer dans le cas de ces amines, il se manifestera probablement surtout sur la solvation, en provoquant une diminution de cette solvation (**). Or, la solvation stabilise l'ion plus que l'amine (***), ce qui augmente la basicité. Donc si l'encombrement stérique provoque une diminution de solvation, il provoquera également une diminution de pK_H .

Mais d'autre part, nous avons vu que l'effet inductif

du groupement *tert*-butyle est supérieur à celui du groupement éthyle que nous prendrons comme terme de comparaison. Les groupements alcoyle étant donneurs d'électrons, stabilisent l'ion plus que l'amine, ce qui augmente la basicité. Le groupement *tert*-butyle ayant un effet + I plus grand que celui du groupement éthyle, la basicité de la *tert*-butylamine devrait être plus grande que celle de l'éthylamine.

Il est par conséquent probable que, dans le cas de la *tert*-butylamine, la diminution de solvation par encombrement stérique et l'augmentation de l'effet + I par rapport à l'éthylamine, agissant en sens inverse, se compensent, ce qui explique les basicités très voisines trouvées pour ces deux amines. Quand on passe à un groupement tertiaire plus gros, l'effet + I augmente un peu tandis que la solvation diminue encore. Une fois de plus, l'action inverse de ces deux effets rend compte de la quasi-invariabilité des basicités. Il paraît inutile de chercher à interpréter d'avantage les très petites différences observées, car elles dépassent à peine l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Amines secondaires.

Nous avons vu qu'en général, tout au moins pour des composés assez simples, les amines secondaires aliphatiques sont plus basiques que les amines primaires. Voici à ce sujet, les valeurs de quelques pK_H d'amines aliphatiques primaires et secondaires :

(**) Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait mesurer les basicités dans différents solvants. Nous avons essayé, avec P. RUMPF et R. SCHAAL, d'entreprendre une telle étude pour des amines plus simples, mais cette étude est extrêmement complexe, et pour le moment, cette hypothèse restera sans vérification directe.

(***) Cf. p. 11.

Série aromatique.

Ramification sur le carbone en α .

R	pK_H de RNH_2	pK_H de R_2NH
Méthyle	10,64 (3)	10,71 (3)
Éthyle	10,75	10,98
<i>n</i> -Propyle	10,75	10,91
<i>i</i> -Propyle	10,63 (3)	11,05 (3)
<i>n</i> -Butyle	10,66	11,25
<i>n</i> -Amyle	10,64	11,18 (3)
<i>i</i> -Amyle	10,64 (3)	11,00 (3)
Valeur moyenne	10,67	11,01

Il serait intéressant de voir si l'on retrouve les mêmes résultats avec des amines à groupements ramifiés. Malheureusement, l'extrême difficulté de préparation des di-*tert*-alcoylamines (*) rend impossible l'étude des produits les plus significatifs de ce point de vue. J'ai cependant pu préparer des amines dont l'un des groupements était un alcoyle tertiaire, et l'autre un alcoyle secondaire : les *N-tert*-alcoylcyclohexylamines. Le groupement cyclohexyle, en tant qu'alcoyle secondaire, convient bien pour la comparaison, puisque les valeurs trouvées pour la cyclohexylamine et l'*iso*-propylamine ou l'amino-2 heptane sont très voisines ; cela montre que la fermeture du cycle à 6 chaînons n'influe pas sur la basicité. Voici les résultats obtenus, auxquels on a joint comme comparaison, le pK_H de la di-*iso*-propylamine :

<i>N-tert</i> -butylcyclohexylamine	11,23
<i>N-tert</i> -amylcyclohexylamine	11,09
Di- <i>iso</i> -propylamine	11,05 (3).

Ici aussi, la ramification est apparemment sans influence bien que l'encombrement soit beaucoup plus grand que dans les amines primaires. Pourtant, si l'encombrement stérique proprement dit (pour le distinguer de l'empêchement de solvation par encombrement stérique) peut être négligé dans le cas des amines primaires, il n'en est plus de même pour les amines secondaires. L'effet de contrainte stérique ou « contrainte *B* » de BROWN (**) devrait déjà agir dans le sens d'une diminution de basicité, et il en est de même pour l'empêchement de solvation que nous avons déjà mentionné dans le cas des amines primaires.

Il est donc probable que pour la *N-tert*-butylcyclohexylamine, l'effet + I des deux groupements alcoyle compense encore cette diminution. Dans la mesure où l'on est en droit de raisonner sur une différence aussi faible, la basicité de la *tert*-amylcyclohexylamine semble montrer que les effets stériques sont déjà plus importants dans ce cas, et il est probable que la basicité diminuerait encore pour les termes supérieurs.

Amines tertiaires.

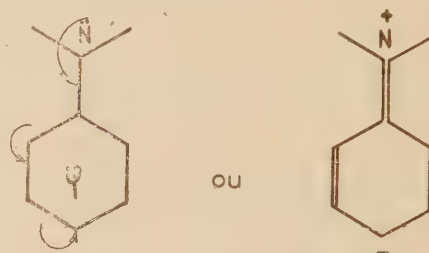
Les difficultés de préparation sont encore plus grandes que pour les amines secondaires : on ne connaît même pas la tri-*i*-propylamine. D'autre part, il a déjà été mentionné que l'abaissement de basicité des amines tertiaires par rapport aux amines secondaires a été très bien expliqué par BROWN (30) ; l'encombrement stérique ne pourra qu'accroître cet effet de contrainte.

(*) KLAGES affirme avoir préparé de la di-*tert*-butylamine (41), mais BROWN, qui a essayé de refaire l'expérience, n'a pas réussi à l'obtenir (94).

(**) Cf. p. 11.

Alors que la ramification de la chaîne hydrocarbonnée n'influe guère, tout au moins apparemment, sur la constante de dissociation électrolytique d'amines secondaires saturées, comme la *N-tert*-butylcyclohexylamine, il n'en est pas de même en série aromatique. La *N-tert*-butylaniline, dont le pK_H est 7,00 à 25°, présente une basicité anormalement élevée pour une amine secondaire aromatique, puisque la plupart des monoalcoylanilines simples ont un pK_H aux alentours de 5.

Cette observation peut s'expliquer aisément. Nous avons vu que l'on admet généralement, avec PAULING (28) et WHELAND (35), que la faible basicité des amines aromatiques par rapport aux amines aliphatiques est due à la conjugaison de l'azote avec le cycle, ce que l'on peut traduire par le schéma suivant :



L'apparition d'une charge + sur l'azote provoque une diminution de l'ionisation en s'opposant à l'arrivée du proton. Cette configuration avec double liaison nécessite que les atomes directement liés à l'azote soient approximativement dans le plan du cycle (*). Lorsque, par suite d'un encombrement stérique, cette condition n'est pas satisfaite, la conjugaison est entravée et par conséquent, la basicité remonte.

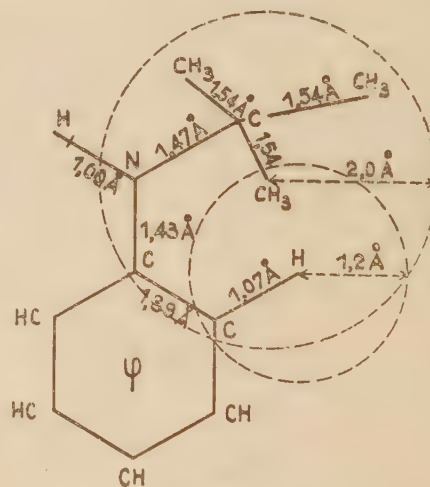


Fig. 9. — *N-tert*-butylaniline. (Pour ne pas surcharger inutilement cette figure, on a représenté seulement les sphères d'encombrement de l'hydrogène en *ortho* et du méthyle le plus voisin.)

Il suffit de chercher à se représenter la molécule de *N-tert*-butylaniline dans l'espace (fig. 9), en tenant compte des valeurs connues des distances et des angles de liaison, pour se rendre compte que la règle de coplanarité ne peut être

(*) Cf. p. 12.

satisfaite, contrairement à ce qui se passe pour son isomère, la *N-n*-butylaniline, ou pour d'autres mono-*N*-alcoylanilines simples, dont les pK_H sont indiqués dans le tableau VI. Rappelons que le pK_H de l'aniline est 4,58 (3).

On observe une augmentation de basicité comparable entre d'autres amines aromatiques primaires et les amines *tert*-butylées correspondantes, comme le montrent les exemples suivants :

<i>p</i> -Bromaniline	3,71 (92)
<i>N-tert</i> -butyl <i>p</i> -bromaniline	5,93

on a de même,

<i>p</i> -Toluidine	5,07 (3)
<i>N-tert</i> -butyl <i>p</i> -toluidine	7,19

L'effet est encore accentué dans le cas des amines tertiaires comme la méthyl *tert*-butylaniline dont le pK_H est 7,40, ou l'éthyl *tert*-butylaniline dont le pK_H est 8,02.

On sait d'ailleurs que, contrairement aux amines tertiaires aliphatiques, toutes les amines aromatiques *N*-dialcoylées sont plus basiques que les bases secondaires correspondantes, comme le montre le tableau VI.

TABLEAU VI.

Basicité de quelques dérivés *N*-substitués de l'aniline.

R	pK_H dans l'eau à 25°	
	R — NH — C ₆ H ₅	R ₂ N — C ₆ H ₅
H	4,58 (3)	
Méthyle.....	4,85 (3)	5,06 (3)
Ethyle.....	5,11 (3)	6,56 (3)
<i>n</i> -Propyle.....	5,02 (3)	5,59 (3)
<i>n</i> -Butyle.....	5,12	6,21
<i>n</i> -Hexyle.....	5,33	

Ce fait s'explique aisément par des considérations stériques identiques, puisque même pour le groupement méthyle, l'orientation dans le plan est un peu gênée par la présence des hydrogènes en ortho (fig. 10).

L'empêchement stérique de conjugaison avait déjà été évoqué pour expliquer pourquoi la différence de basicité entre l'*o*-toluidine et ses dérivés *N*-dialcoylés est plus grande qu'entre l'aniline et les dérivés dialcoylés correspondants [voir (35) p. 189]. Voici, d'après les valeurs données par HALL et SPRINKLE (3), les différences observées :

		ΔpK_H			ΔpK_H
Aniline	4,58		<i>o</i> -Toluidine	4,39	
Diméthylaniline	5,06	0,48	Diméthyl <i>o</i> -toluidine.....	5,86	1,47
Diéthylaniline	6,56	1,98	Diéthyl <i>o</i> -toluidine	7,18	2,79

Nous avons constaté aussi que, comme nous l'avions prévu, la diméthyl *o*-bromaniline est beaucoup plus basique que l'*o*-bromaniline: $pK_H = 4,31$ au lieu de 2,24 (92) ce qui donne en effet une différence de 2,07 unités de pH au lieu de 0,48 pour la diméthylaniline et l'aniline.

Les amines *N-tert*-butylées sont particulièrement intéressantes car elles constituent, à notre connaissance, les premiers exemples d'amines secondaires présentant cet

effet (*). Nous verrons également plus loin que la monométhyl *m*-xyldine *vic.* constitue aussi un nouvel exemple intéressant d'empêchement de conjugaison par encombrement stérique. Remarquons enfin que l'éthyl *tert*-butylaniline est probablement une des bases aromatiques les plus fortes qui soient connues.

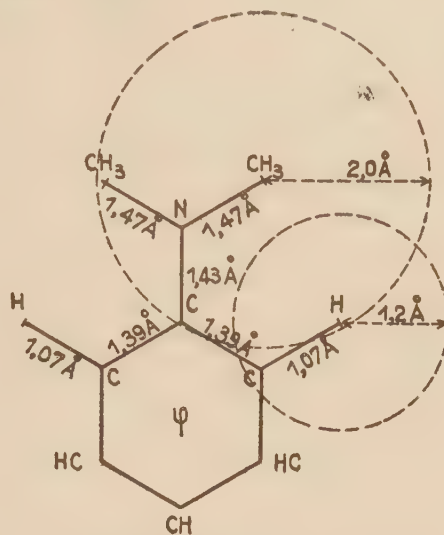


Fig. 10. — Diméthylaniline. (Pour ne pas trop surcharger la figure, on a représenté seulement les sphères d'encombrement d'un hydrogène en ortho et d'un méthyle.)

Après la publication de ces résultats aux Comptes Rendus, l'interprétation proposée a été admise par C. VAN HOEK qui, dans une importante thèse soutenue à Delft en 1954, a apporté des confirmations supplémentaires tirées de l'étude des réfractions moléculaires et des réactions de nitrosation et de condensation avec les sels de diazonium (70).

Pour confirmer la validité de cette explication, j'ai comparé (96) une série d'amines de plus en plus substituées; on constate effectivement que le pK_H augmente progressivement :

méthylaniline	4,85 (3)
éthylaniline	5,11 (3)
<i>iso</i> -propylaniline	5,77
<i>tert</i> -butylaniline.....	7,00

Cet effet se manifeste encore plus nettement sur les amines tertiaires :

diméthylaniline.....	5,06 (3)
diéthylaniline (**).	6,56 (3)
di- <i>iso</i> -propylaniline.....	7,37
éthyl <i>tert</i> -butylaniline	8,02

(On s'étonnera peut-être de ce que, comme terme de comparaison avec la *tert*-butylaniline, on ne prenne ici, comme amine tertiaire, que le dérivé éthylé; bien que la

(*) Une partie de ce travail a déjà été publiée en 1949 (91) (95).

(**) DAVIES et ADDIS avaient déjà attribué à des effets stériques, mais sans préciser lesquels, la forte basicité de la diéthylaniline par rapport à la diméthylaniline (19).

synthèse m'en ait paru impossible *a priori*, j'ai essayé de préparer la di-*tert*-butylaniline, mais sans aucun succès.)

On remarquera que dans bien des cas, l'encombrement n'est pas suffisant pour exclure une configuration sensiblement coplanaire permettant la conjugaison de l'azote avec le cycle. Cependant, quand le nombre de méthyles portés par le carbone en α par rapport à l'atome d'azote augmente, les chocs entre les substituants et les hydrogènes en ortho, provoqués par l'agitation thermique, sont de plus en plus fréquents. Ces chocs tendent à éjecter les liaisons de l'azote hors du plan du noyau et, par conséquent, à rendre de moins en moins probables les configurations proches de la coplanéité. Cette interprétation statistique explique pourquoi la basicité croît si progressivement avec l'encombrement.

En même temps que la *tert*-butylaniline, j'ai étudié également la *tert*-amyl- et la *tert*-hexylaniline dont les pK_H sont respectivement 6,76 et 6,34. On observe donc une diminution du pK_H par rapport à la *tert*-butylaniline, mais il y a cependant une nette augmentation par rapport à l'éthylaniline (5,11) ou l'*iso*-propylaniline (5,77). D'ailleurs, l'empêchement stérique de conjugaison se manifeste sur les propriétés chimiques, car les bases tertiaires N-méthylées correspondantes ne donnent pas de dérivés *p*-nitrosés (68); cela indique l'absence de réactivité, donc de forte densité électronique sur le cycle en position *para*; une forte densité électronique existe habituellement par suite de la conjugaison (voir schéma p. 12).

Remarquons que l'effet BROWN agit probablement déjà, de même que l'empêchement de solvation qui doit être plus prononcé pour ces amines plus encombrées. Pour la *tert*-butylaniline, nous n'avons parlé d'aucun des effets évoqués dans le cas des amines aliphatiques, car leur importance est négligeable devant l'influence de l'inhibition stérique de conjugaison, hypothèse que nous avons vérifiée par l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet (chapitre V).

Pour en revenir aux *tert*-amyl- et *tert*-hexylanilines, il semble néanmoins que, dans le cas de ces amines, interviennent des effets antagonistes qui s'opposent à l'augmentation de basicité. C'est ce que nous allons essayer d'analyser par l'étude suivante.

Ramification sur le carbone en β .

Lorsqu'on étudie l'effet d'un encombrement progressif sur le carbone β , on constate au contraire une diminution progressive de la basicité. On a, en commençant par le terme non substitué :

éthylaniline.....	5,11 (3)
<i>n</i> -propylaniline.....	5,02 (3)
<i>iso</i> -butylaniline	4,43
<i>néo</i> -pentylaniline.....	4,17

Même décroissance dans le cas des amines tertiaires :

diéthylaniline	6,56 (3)
di- <i>n</i> -propylaniline.....	5,59 (3)
di- <i>iso</i> -butylaniline.....	4,05 dans l'alcool à

50 % à 18°, ce qui ferait approximativement 5 dans l'eau (je n'ai pu déterminer le pK_H dans l'eau, par suite de la trop grande insolubilité de cette base).

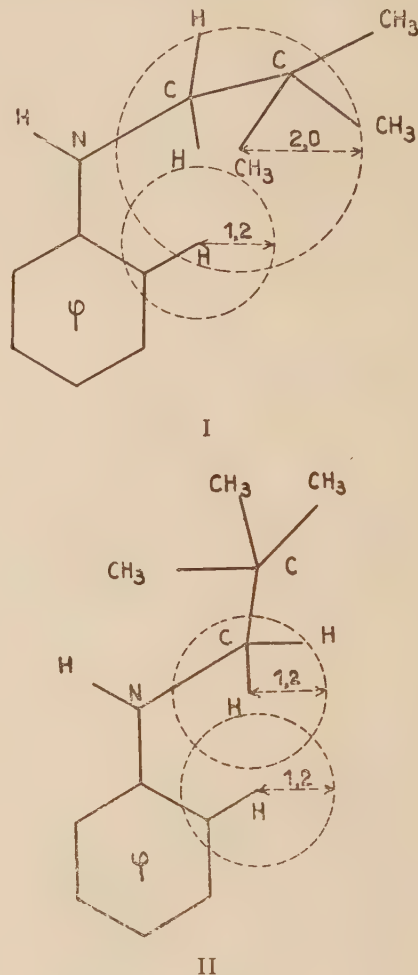
Plusieurs raisons peuvent expliquer ces faits :

1) Dans le cas des amines tertiaires, la diminution de basicité peut être attribuée, entre autres causes, à l'effet de contrainte stérique de BROWN qui est ici beaucoup moins masqué par l'empêchement stérique de conjugaison prépondérant pour les amines substituées sur le carbone en α . Cependant, cet effet ne peut être très prononcé pour les amines secondaires, tout au moins du type *iso*-butyl- ou *néo*-pentylaniline.

2) Il s'agirait plutôt d'une sorte de « masquage stérique » de l'azote :

- d'une part diminuant la solvation;
- d'autre part, déstabilisant l'ion par rapport à l'amine.

Ce « masquage stérique » se comprend facilement lorsqu'on se représente la molécule dans l'espace, en particulier la molécule de *néo*-pentylaniline que l'on peut représenter par deux schémas extrêmes, I et II.



Les exigences stériques rendent la configuration I sinon impossible, du moins très gênée, et il est probable que la molécule se trouve beaucoup plus souvent dans la position II. On voit alors que, quel que soit le degré de rotation du « bouquet » de méthyles autour de la liaison C—CH₂, il y a forcément toujours un méthyle au voisinage de l'azote. Par suite de l'effet + I des groupements alcoyle, on peut s'attendre à ce que l'extrémité de la chaîne soit légèrement chargée positivement, ce qui, par suite du voisinage des hydrogènes terminaux et de l'azote, provoquerait une déstabilisation de l'ion par rapport à l'amine.

On pourrait supposer aussi que ces substituants font plus ou moins obstacle à l'arrivée de l'ion H⁺ [par une action analogue à celle qui, d'après INGOLD et d'autres auteurs, gêne les réactions du type S_N2 pour les dérivés *néo*-pentyliques (97)], mais auraient une influence moindre sur la réaction inverse, hypothèse qu'il serait intéressant de chercher à vérifier par une étude cinétique.

Il est évident que, dans la molécule de *n*-propylaniline, le méthyle n'est pas toujours rabattu vers l'azote, mais

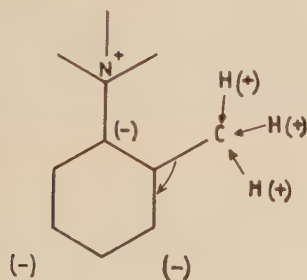
c'est cependant possible; la probabilité augmente dans le cas de l'*iso*-butylaniline, et *a fortiori* pour la *néo*-pentylaniline. Comme on l'a déjà fait remarquer, il y a effectivement une diminution progressive de basicité pour ces trois produits.

Remarquons que la *tert*-amyl- et la *tert*-hexylaniline dont nous parlions dans le paragraphe précédent, peuvent être considérées non seulement comme ramifiées sur le carbone en α , mais aussi comme substituées sur un et deux des carbones en β : on constate également une diminution, puisqu'on passe respectivement de 7,00 pour la *tert*-butylaniline, à 6,76 et 6,34. De plus, l'effet Brown commence déjà probablement à jouer un rôle non négligeable.

Substitution sur le carbone en *ortho* du noyau aromatique

On peut également considérer comme des carbones en position β par rapport à l'azote, les carbones en *ortho* sur le noyau, bien qu'un carbone en *ortho* et un carbone en β sur le groupement alcoyle ne soient pas tout à fait comparables à cause de la rigidité du noyau benzénique, et du fait que les angles et longueurs de liaison ne sont pas les mêmes. Néanmoins, on constate aussi une diminution lorsque des groupements méthyle sont fixés sur le carbone en *ortho*, puisque l'on a 4,39 pour l'*o*-toluidine (3) et 4,20 pour la *m*-xylidine *vic.* (92), au lieu de 4,58 pour l'aniline et 5,07 pour la *p*-toluidine (3). Or l'hyperconjugaison du méthyle avec le cycle augmente la densité électronique en *ortho* et en *para*, et gêne ainsi la conjugaison de l'azote avec le cycle. Le méthyle devrait par suite augmenter la basicité de l'*o*-toluidine autant que celle de l'isomère *para*, si un autre phénomène n'intervenait.

Nous avons pensé qu'il peut s'agir ici de deux effets: 1) un effet électrostatique diminuant la stabilité de l'ion par rapport à celle de l'amine (96). En effet, lorsque le méthyle est directement lié au noyau aromatique, l'hyperconjugaison avec le noyau et l'effet — I du groupement phényle sur lequel il est fixé, diminuent la densité électronique autour du groupement méthyle, et les liaisons C — H deviennent polaires dans le sens C-H⁺. A cause de la proximité de la fonction amine et du groupement « chargé » en *ortho*, on peut alors s'attendre à une répulsion électrostatique de la part des hydrogènes de ce méthyle vis-à-vis du proton, répulsion entraînant une déstabilisation de l'ion positif par rapport à l'amine.



2) Il peut s'agir aussi de l'effet de contrainte stérique de BROWN (95), effet qui résulte d'un encombrement excessif et, comme nous l'avons déjà expliqué, tend à diminuer la basicité, s'opposant ainsi à l'augmentation provenant de l'empêchement de conjugaison. BROWN a d'ailleurs eu la même idée, à peu près à la même époque (38). Par la suite, nous avons pensé que cela ne s'appliquait peut-être pas aux amines primaires, mais sûrement aux amines tertiaires et même secondaires (96). Dans ce cas, on a de plus un empêchement stérique de conjugaison, même pour des amines portant sur l'azote de petits groupements alcoyle, comme les groupements méthyle.

On a donc ici, en mettant à part la diminution probable

d'hydratation qui joue également dans le sens d'une diminution de basicité, trois effets plausibles:

— l'hyperconjugaison due aux groupements méthyle en *ortho*, qui tend à abaisser la basicité;

— l'effet de contrainte stérique de BROWN qui abaisse également la basicité;

— l'empêchement stérique de conjugaison qui tend au contraire à l'augmenter.

C'est ainsi que l'on peut expliquer l'observation imprévue de THOMSON (98): lorsqu'on introduit dans la molécule de N-diméthyl *o*-toluidine un deuxième méthyle en *ortho* (N-diméthyl *m*-xylidine *vic.*), la basicité par rapport à la diméthylaniline n'augmente pas autant qu'on pourrait le penser. En effet, les pK_H dans l'alcool sont les suivants, d'après THOMSON (98):

	Alcool à			Alcool à	
	50 %	75 %		50 %	75 %
Aniline	4,25	3,98	Diméthylaniline	4,26	3,84
<i>o</i> -Toluidine...	3,98	—	Diméthyl <i>o</i> -toluidine...	5,07	4,47
<i>m</i> -Xylidine-2.	3,42	3,19	Diméthyl <i>m</i> -xylidine-2.	4,69	4,26

Or, on attribue l'augmentation de basicité de la diméthyl *o*-toluidine par rapport à celle de ses isomères *méta* et *para*, à une inhibition stérique de conjugaison par le substituant méthyle en *ortho* (99). En introduisant un deuxième groupement méthyle sur l'autre position *ortho*, on s'attendrait à une augmentation encore beaucoup plus grande de la basicité, ce qui n'est pas le cas d'après le tableau ci-dessus, tandis que l'on constate une augmentation de basicité en introduisant ce deuxième méthyle en *méta*, de l'autre côté, ou en *para* par rapport au premier (N-diméthyl *m*-xylidine-4 et N-diméthyl *p*-xylidine qui ont respectivement pour pK_H dans l'alcool à 50 % 5,28 et 5,19). Remarquons cependant que l'augmentation de pK_H que l'on observe en passant de la base primaire à la base diméthylée est nettement plus grande dans le cas de la *m*-xylidine-2, comme le montre le tableau VII.

TABLEAU VII.

Différences de pK_H entre quelques arylamines primaires et leurs dérivés diméthylés, dans l'alcool à 50 %, d'après les valeurs de THOMSON (98).

Amine	pK_H de la base primaire	pK_H de la base diméthylée	ΔpK_H
Aniline	4,25	4,26	0,01
<i>o</i> -Toluidine	3,98	5,07	1,09
<i>m</i> -Xylidine-2	3,42	4,69	1,27
<i>m</i> -Xylidine-4	4,61	5,28	0,67
<i>p</i> -Xylidine	4,17	5,19	1,02

L'empêchement stérique existe indubitablement, puisqu'il se traduit par une disparition des nombreuses autres manifestations de la conjugaison, aussi bien sur les propriétés chimiques, comme la non-formation de dérivé *p*-nitrosé (100, 11) ou la non-condensation avec les diazoïques (101), que sur les propriétés physiques comme la réfraction moléculaire [la réfraction atomique de l'azote est celle d'un

azote d'amine tertiaire aliphatique (102)], le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (103). Ces basicités apparemment anormales ont donc conduit THOMSON à émettre un doute quant à l'influence que l'on attribue à la conjugaison sur la basicité des amines tertiaires aromatiques.

Remarquons tout d'abord que THOMSON considère les basicités dans des alcools à 50 et 75 %. Or, j'ai constaté à plusieurs reprises que l'écart des pK_H de deux produits étudiés dans des solutions ayant la même concentration en alcool, n'est pas forcément le même que dans l'eau, même pour des produits très voisins. Cela m'a amenée à mesurer la basicité de la diméthyl *m*-xylidine *vic.* dans l'eau pure : le pK_H en est de 5,82; dans ce cas également, la basicité est plus faible que celle à laquelle on pourrait s'attendre, mais de même que dans l'alcool à 50 %, c'est entre la *m*-xylidine *vic.* et son dérivé diméthylé que l'écart de pK_H est le plus grand, comme on peut le voir d'après le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

Différences de pK_H entre quelques arylamines primaires et leurs dérivés diméthylés, dans l'eau.

Amine	pK_H de la base primaire	pK_H de la base diméthylée	ΔpK_H
Aniline	4,58 (3)	5,06 (3)	0,48
<i>o</i> -Toluidine	4,39 (3)	5,86 (3)	1,47
<i>m</i> -Xylidine <i>vic.</i> ...	4,20 (92)	5,82	1,62

On a cependant une basicité relativement faible pour une amine aussi encombrée, si l'on compare par exemple ce cas à celui de la méthyl *tert*-butylaniline dont le pK_H est 7,40. Mais cela s'explique très bien comme nous l'avons déjà dit, par les deux raisons formulées au début de ce paragraphe, c'est-à-dire influence électrostatique provenant de l'hyperconjugaison des deux groupements méthyle en *ortho*, et effet de contrainte stérique de Brown particulièrement marqué dans ce cas; il est donc certain que l'effet de l'inhibition stérique de conjugaison se manifesterait encore plus nettement si des effets antagonistes ne venaient le masquer partiellement.

Pour vérifier cette influence d'un encombrement excessif, j'ai tenu à étudier la monométhyl *m*-xylidine *vic.*, car il y avait tout lieu de penser que l'empêchement stérique de conjugaison devait se manifester presque autant sur la basicité de cette amine secondaire que sur la basicité de l'amine diméthylée. En effet, même lorsqu'il n'y a qu'un

xylidine <i>vic.</i>	4,20 (92)	<i>o</i> -toluidine.....	4,39 (3)
méthylxylidine	6,12	méthyltoluidine...	4,59 (3)
diméthylxylidine...	5,82		

La basicité si élevée de la monométhyl *m*-xylidine *vic.* s'explique très bien, puisque l'encombrement est presque le même que pour la base diméthylée, tandis que l'effet Brown est certainement moins prononcé.

En dernier lieu, j'ai étudié la basicité de l'*o*-*tert*-butylaniline : le pK_H est de 5,03, valeur qui n'est pas en accord avec celle de WEPSTER qui indique 3,78 (104). La valeur que j'ai obtenue semble plus plausible que celle de WEPSTER. Nous avons vu que pour l'*o*-toluidine, l'hyperconjugaison du méthyle en *ortho* avec le cycle tend à déstabiliser l'ion vis-à-vis de l'amine; dans le cas présent, l'hyperconjugaison est beaucoup moins forte (voir p. 12 l'ordre des hyperconjugaisons des groupements alcoyle). L'empêchement stérique de conjugaison est au contraire nettement plus grand que pour l'*o*-toluidine. Il semble donc tout à fait normal que l'*o*-*tert*-butylaniline ait une basicité plus élevée que l'*o*-toluidine ou la *m*-xylidine *vic.*, et non pas plus faible.

Influence de carbones non saturés sur la basicité des amines.

Il reste à expliquer pourquoi, d'après les résultats obtenus sur les amines aromatiques ramifiées en α , l'on ne peut dépasser, malgré l'inhibition de conjugaison, une valeur située vers 8. Si, comme on l'admet généralement, la faiblesse de la basicité des amines aromatiques était due uniquement à la conjugaison de l'azote avec le cycle, on devrait, par suppression de ce phénomène, retrouver pour ces amines des basicités comparables à celles des amines aliphatiques. Nous avons donc pensé, comme quelques auteurs (35, 99, 105), que d'autres causes sont pour une part responsables de cette différence (106).

En discutant la basicité des amines aromatiques, nous avons admis l'effet — M du groupement phényle et négligé l'effet + I des groupements alcoyle également rattachés à l'azote. Mais si nous n'avons pas parlé du caractère — I du groupement phényle qui agit dans le même sens que l'effet — M, il n'est cependant pas possible de le négliger, car il est beaucoup plus important que l'effet + I des groupements alcoyle à cause de la non-saturation prononcée du noyau aromatique.

L'examen du tableau donné par INGOLD pour l'effet inductif des groupements [cf. (17) p. 71] montre, comme on pouvait s'y attendre, que l'effet — I augmente avec le caractère non saturé. L'influence de ces effets a été encore une fois confirmée par l'étude d'amines éthyléniques, et par les résultats obtenus par CHAUVELIER et GAUDEMAR pour des amines acétyléniques (107) (tableau IX).

TABLEAU IX.

Différences de pK_H entre les propylamines et les amines non saturées correspondantes.

Amine saturée	Amine éthylénique	ΔpK_H	Amine acétylénique	ΔpK_H
Propyl 10,75	Allyl 9,49	1,26	Propargyl 8,15 (107)	2,60
Dipropyl 11,00	Diallyl 9,29	1,71	Dipropargyl 6,40 (107)	4,90
Tripropyl 10,65 (3)	Triallyl 8,31	2,34	Tripropargyl 3,09 (107)	7,56

seul méthyle sur l'azote, il ne peut se mettre dans le plan du cycle, vu que de chaque côté, il rencontre un méthyle en *ortho*. Effectivement, cette méthylxylidine est beaucoup plus basique que la xylidine et même que la méthyl *o*-toluidine et la diméthylxylidine :

Tout cela montre bien que la proximité du carbone non saturé provoque toujours un abaissement de basicité bien caractéristique. Cette influence acidifiante doit se retrouver pour le groupement phényle, même quand on supprime la conjugaison par un moyen quelconque.

Ainsi, quand on sépare le groupement phényle de l'azote par un chaînon hydrocarboné, il subsiste encore un effet acidifiant assez net, puisque la benzylamine a un pK_H de 9,34 au lieu de la valeur moyenne 10,66 adoptée pour les amines primaires aliphatiques. Pour la série des alcoylamines phénylées au bout d'une chaîne normale, on constate que l'influence du groupement phényle diminue lorsqu'on allonge la chaîne intermédiaire. Le pK_H augmente régulièrement avec la distance entre le noyau et l'azote, comme le montrent les mesures de CAROTHERS, BICKFORD et HURWITZ (18) (cf. tableau X).

Nous avons d'ailleurs trouvé une relation empirique permettant d'exprimer simplement les pK_H de ces bases en fonction de la distance entre le noyau et l'azote évaluée en nombre n de liaisons C—C ou C—N (non en nombre de CH_2) :

$$pK_H = 11,1 - \frac{3,5}{n}$$

Cette relation est comparable à celles qui ont été proposées par MAC INNES pour les acides halogénés et hydroxylés (108) et vérifiées par divers auteurs dans d'autres cas (109, 110.)

TABLEAU X.

Basicités d'amines phénylées au bout d'une chaîne normale.

n	Amine	Valeur expérimentale	Valeur calculée
1	Aniline.....	4,58 (3)	7,6
2	Benzylamine.....	9,34 (18)	9,34
3	β -Phényléthylamine.....	9,84	9,93
4	γ -Phénylpropylamine.....	10,20 »	10,22
5	δ -Phénylbutylamine.....	10,40 »	10,40
6	ϵ -Phénylamine.....	10,49 »	10,52
∞	—	—	11,1

Comme on le voit d'après le tableau ci-dessus et la figure 11, les valeurs ainsi calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Par extrapolation à $n = 1$, on obtient pour l'aniline la valeur 7,6 qui correspondrait à une amine non conjuguée; la conjugaison de l'azote avec le cycle entraîne donc une diminution supplémentaire de basicité très voisine de 3 unités. Cette valeur de 7,6 serait le maximum que l'on puisse espérer atteindre par suppression totale de la conjugaison.

Cette conclusion concorde assez bien avec les résultats exposés précédemment, relatifs à l'empêchement de conjugaison par encombrement stérique: nous n'avons pu dépasser la valeur 7,19 pour une amine secondaire comme la *N-tert*-butyl *p*-toluidine, et 8,02 pour une amine tertiaire comme l'éthyl *tert*-butylaniline.

Dans cet ordre d'idées, l'exemple de la benzoquinuclidine étudiée par WEPSTER (105) est également très intéressant, puisqu'il trouve comme pK_H 7,79. L'auteur a démontré l'absence totale de conjugaison de cette base, par l'étude des spectres ultraviolets de l'amine et de son chlorhydrate.

Tous ces résultats sont bien dus à la nature aromatique des amines considérées, et non à leur configuration stérique proprement dite, comme le prouvent les valeurs trouvées pour leurs analogues cycliques saturés:

<i>N-tert</i> -butylcyclohexylamine.....	11,23
Hexahydrobenzylamine.....	10,49

valeurs tout à fait comparables à celles des amines saturées

non cycliques; par exemple, l'hexahydrobenzylamine peut être comparée à l'*iso*-butylamine qui a pour pK_H 10,42.

WEPSTER avait essayé lui aussi de calculer par une relation mathématique l'importance de l'effet — I du groupement phényle (105). Il a voulu appliquer aux ions ammonium phénylés en bout de chaîne la méthode employée par BRANCH et CALVIN dans le cas des acides (99); ces auteurs avaient pris, comme « constante inductive » pour le groupement phényle, la valeur de 1,5 unités de pH, tout en la considérant comme probablement trop élevée. WEPSTER, reprenant la même constante et le même « facteur de perte » 1/2,8, trouve des valeurs qui ne sont pas du tout en accord avec les données expérimentales, même en partant d'une constante inductive de 3; il obtient, au contraire, des résultats satisfaisants dans ce dernier cas, en utilisant le facteur de perte 1/2 préconisé par MAC GOWAN.

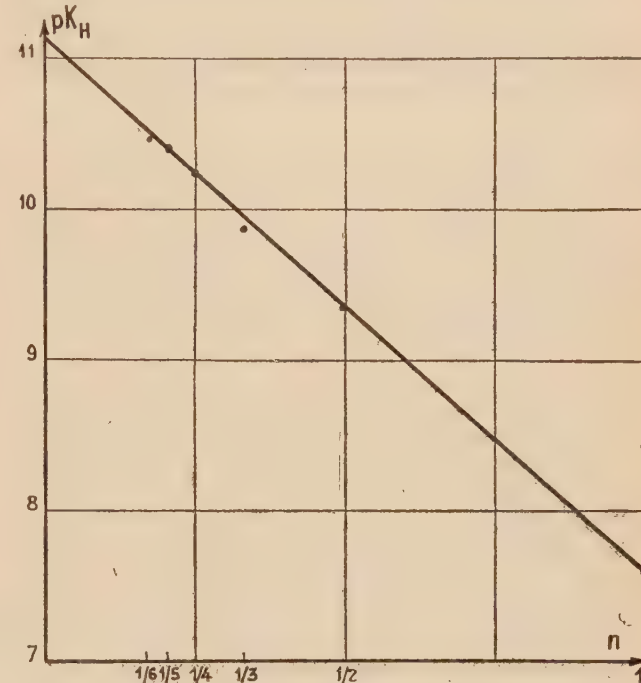


Fig. 11. — pK_H d'amines du type $C_6H_5(CH_2)_nNH_2$ en fonction de l'inverse du nombre n de liaison C—C ou C—N.

Tout en employant une autre méthode d'extrapolation, je suis donc arrivée aux mêmes conclusions que WEPSTER: l'effet — M et l'effet — I du groupement phényle sont également responsables de la faible basicité des amines aromatiques, chacun d'eux entraînant une diminution de pK_H d'environ 3 unités.

Il était intéressant, d'autre part, d'étudier l'effet de la fixation de groupements méthyle sur la chaîne intermédiaire des amines phénylées, en particulier sur le carbone voisin de l'azote; on constate que dans ce cas, la basicité remonte nettement:

Benzylamine.....	9,34 (18)
α -Méthylbenzylamine.....	9,47 (90)
α,α -Diméthylbenzylamine.....	10,27

puis

β -Phényléthylamine.....	9,84
α -Méthyl β -phényléthylamine.....	9,92 (90)
α,α -Diméthyl β -phényléthylamine.....	10,03
et enfin,	
β -Méthyl β -phényléthylamine.....	9,80

Les substituants près de l'azote exercent donc une sorte

d'effet d'écran vis-à-vis de l'influence acidifiante du noyau aromatique, alors qu'une ramification en α agit très peu sur la basicité des amines aliphatiques.

Diverses interprétations peuvent être envisagées [voir, par exemple (90), p. 201], mais des recherches plus approfondies paraissent nécessaires pour adopter l'une d'entre elles avec certitude.

Série aliphatique.

Substitution sur le carbone en β .

Si les différentes hypothèses où la conjugaison n'intervient plus, sont valables, on doit retrouver les mêmes faits en série aliphatique.

C'est effectivement ce que l'on constate, quoique moins nettement, par substitution progressive du carbone β . En partant, comme précédemment, du terme non substitué, c'est-à-dire de l'éthylamine, on trouve :

éthylamine.....	10,75
propylamine	10,75
<i>i</i> -butylamine.....	10,42 (3)
<i>néo</i> -pentylamine.....	10,24

L'effet est aussi accentué lorsqu'on peut substituer deux positions β . On a, par exemple :

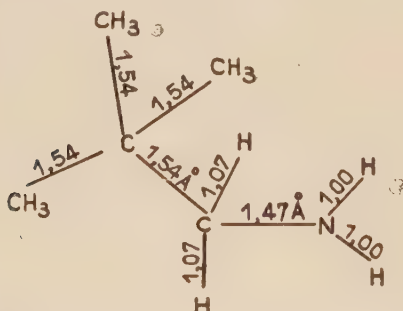
<i>i</i> -propylamine.....	10,63 (3)
amino-3 pentane	10,42
diméthyl-2,4 amino-3 pentane.....	10,23

Les dernières valeurs sont nettement plus faibles que la moyenne de celles que l'on obtient pour les amines aliphatiques simples ou ramifiées en α .

Rappelons aussi que l'on observe une petite diminution en passant de la *tert*-butyl- à la *tert*-amylcyclohexylamine (pK_H respectivement 11,23 et 11,09).

Ces exemples seraient bien en faveur d'un effet d'encombrement se manifestant par une diminution d'hydratation, ou par une sorte de masquage stérique.

A ce sujet, rappelons l'hypothèse formulée par PALIT (20) pour expliquer l'abaissement de basicité quand on passe des éthyl- aux *n*-propylamines : l'extrémité de la chaîne se rabattrait sur le doublet libre de l'azote (cf., p. 12). C'est un peu analogue à ce que j'entends par le terme de « masquage stérique », mais cela s'appliquerait surtout à la *néo*-pentylamine où l'un des méthyles se rapproche nécessairement de l'azote.



Quand on passe à la propylamine, bien que la configuration tende probablement à être celle du moindre encombrement, par suite de la rotation autour de la liaison C — CH₂, le méthyle peut évidemment s'approcher de l'azote, mais la probabilité en est plus faible que pour l'*iso*-butylamine ou la *néo*-pentylamine.

Cet aspect de la question suggère que l'effet de « masquage » se manifeste sur le terme d'entropie.

Rappelons en effet, que

$$pK_H = \frac{1}{2,3 RT} \Delta G = \frac{1}{2,3 RT} (\Delta H - T\Delta S)$$

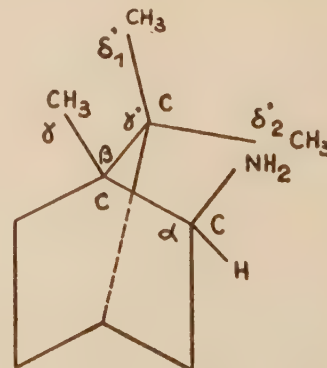
Il serait évidemment très intéressant de faire une étude thermodynamique approfondie des ionisations considérées, mais les difficultés techniques de telles recherches ne leur permettaient malheureusement pas d'entrer dans le cadre assigné au présent travail.

Brown non plus n'avait pas été sans remarquer cette anomalie de la *n*-propylamine et avait constaté que, parmi les complexes des amines à chaîne normale avec le triméthylbore, c'était au contraire celui de l'éthylamine qui présentait une anomalie. L'étude thermodynamique de la dissociation de ce complexe lui a montré effectivement que cette anomalie est due à une diminution d'entropie (34).

En dernier lieu, afin d'étudier un cas présentant une certaine analogie avec les amines aromatiques substituées en *ortho*, il nous a semblé intéressant de connaître la différence de pK_H entre la cyclohexylamine et la méthyl-2 cyclohexylamine. Ici, les choses se compliquent du fait qu'il existe deux stéréoisomères; cela nous a amenée à étudier deux autres couples d'amines primaires stéréoisomères afin de préciser l'influence de la distance entre le groupement basique et le méthyle, dans des conditions comparables. Les résultats obtenus sont les suivants :

Amine	Forme <i>cis</i>	Forme <i>trans</i>
Cyclohexylamine	10,68	
Méthyl-2 cyclohexylamine	10,60	10,62
Menthylamine (<i>i</i> -propyl-2 méthyl-5 cyclohexylamine)	10,35	10,48
Bornylamine	10,01	10,17

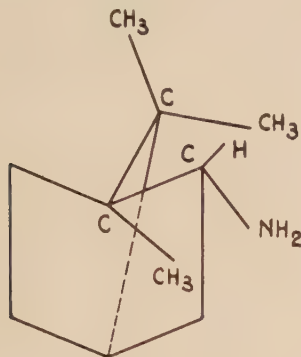
On voit que l'isomère *cis* est toujours un peu moins basique que le *trans*. Ce résultat est à rapprocher des observations de VAVON et MEDYNSKI (111) sur le rôle du facteur stérique dans la séparation des amines par adsorption chromatographique sur alumine; c'est l'isomère dont la fonction est la plus encombrée (c'est-à-dire le *cis*) qui s'élue le premier; l'amine s'adsorbe par son groupement NH₂, d'autant plus difficilement que le voisinage en est plus encombré. On peut penser qu'il en est de même pour l'arrivée de l'ion H⁺, qui est plus gênée lorsque les substituants sont plus près de l'azote comme dans les isomères *cis*. Il s'agit probablement aussi d'une moindre solvation de l'ion, ce qui aboutit aux mêmes conséquences.



néo-Bornylamine (*cis*)

Si l'on considère la série de ces trois amines sous leur forme *cis*, par exemple, on voit que la basicité diminue de

la première à la troisième, ce qui se comprend très bien quand on examine leur configuration stérique. Pour la bornylamine, remarquons, d'une part, qu'il y a deux substituants sur le carbone β ; par conséquent, que l'amine soit sous forme *cis* ou sous forme *trans*, il y aura toujours un groupement au voisinage de l'azote, ce qui explique l'abaissement de basicité de ces deux amines par rapport aux autres.



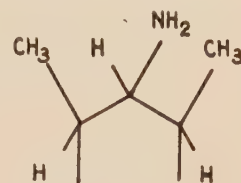
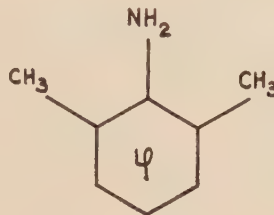
Bornylamine (*trans*)

D'autre part, lorsque l'amine est sous forme *cis*, le méthyle que nous avons appelé δ_2 se trouve également au voisinage de l'azote, d'où, comme dans les autres cas, abaissement de basicité de la forme *cis* par rapport à la forme *trans*.

Citons encore les méthyl-3 cyclohexylamines étudiées par

Mousseron et Froger (112): forme *cis* 10,56, forme *trans*, 10,61.

Enfin, pour confirmer que l'inhibition stérique se manifeste bien, dans le cas de la *m*-xylydine *vic.*, par une augmentation de basicité, nous avons comparé le diméthyl-2,4 amino-3 pentane et son dérivé N-diméthylé. Le choix de cet exemple comme analogue saturé nous a été suggéré par le schéma de structure. Ce choix est probablement à peu près aussi valable que si l'on avait pris la diméthyl-2,6 cyclohexylamine, car d'une part, le cycle cyclohexanique est déformable, et, d'autre part, la question des stéréoisomères se serait encore posée d'une façon plus compliquée.



Alors que pour la *m*-xylydine *vic.*, l'inhibition de conjugaison se manifeste par une augmentation de pK_H d'environ 2 unités quand on passe à la base diméthylée, pour l'amine aliphatique, les autres effets, agissant seuls, provoquent, comme prévu, une diminution d'environ 0,2 unité, puisque l'on passe de 10,23 à 9,96.

CHAPITRE V

Spectres d'absorption des amines aromatiques.

Nous avons vu que dans les monoalcoylanilines, les ramifications sur le carbone directement lié à l'atome d'azote entraînent une augmentation très nette de basicité par rapport à celle des monoalcoylanilines les plus simples, c'est-à-dire les méthyl- et éthylanilines. Il en est de même pour les amines tertiaires correspondantes. Nous avons attribué ce fait à l'empêchement stérique de conjugaison. Il était donc intéressant de chercher à vérifier cette hypothèse par d'autres méthodes physico-chimiques, entre autres, par l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet.

A titre de comparaison, j'ai examiné, à côté des spectres d'amines plus ou moins ramifiées, quelques composés dont les spectres n'étaient pas indiqués dans la littérature. La plupart des données de la littérature se rapportent à des mesures effectuées dans des solvants non polaires, ou bien à l'eau ou à l'alcool purs, alors que j'ai effectué mes mesures dans l'alcool à 50 %. Il est cependant possible d'établir des comparaisons en se référant à des composés simples comme l'aniline ou les toluidines qui ont été étudiées dans de nombreux solvants. D'ailleurs, comme l'a écrit A. Wohl

à propos de divers dérivés de l'aniline, des toluidines et des xylydines, les bandes d'absorption en solution alcoolique sont plus proches du visible qu'en solution hexanique (113). Au contraire, si l'on en juge d'après le travail de Schreibe sur l'aniline dans différents solvants (114) et d'après les Tables Annuelles de Constantes (115), il semblerait que l'eau éloigne du visible par rapport à l'alcool; en réalité, les valeurs indiquées dans les Tables sont une moyenne des valeurs de la littérature, qui sont bien souvent divergentes pour un même composé dans un même solvant. On peut donc, sans grande erreur, comparer ces données à celles que l'on obtient dans l'alcool à 50 %.

Mode opératoire.

Les spectres ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman modèle DU, avec des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur.

Résultats et interprétation.

1. Bases.

On a opéré dans de l'alcool à 50 %, certains des produits étant trop peu solubles dans l'eau. Ce qui est appelé alcool à 50 % a été obtenu, en réalité, par mélange de volumes égaux d'alcool à 96° distillé sur soude, et d'eau.

Pour être sûre d'avoir toujours la base non ionisée, j'ai opéré dans de la soude 0,004 N, en prenant évidemment de l'alcool alcalinisé dans la cuve de référence; j'ai pris cette précaution, non pas à cause de la soude qui n'absorbe pas dans cette région, mais pour annuler l'effet des impuretés éventuelles de l'alcool (traces d'aldéhyde et produits de condensation en milieu alcalin) qui pourraient devenir

Les résultats de l'étude spectrophotométrique sont rassemblés dans le tableau XI qui donne les longueurs d'onde en $m\mu$ et les intensités en logarithmes des coefficients d'extinction moléculaire ϵ . On a joint également, dans ce tableau, quelques valeurs trouvées dans la littérature.

TABLEAU XI.

Spectres d'absorption des amines aromatiques.

(Dans l'alcool à 96° additionné d'un égal volume de solution aqueuse de soude 0,008 N).

Amine	Maximum de la bande C		Minimum		Maximum de la bande D	
	$\lambda (m\mu)$	$\log \epsilon$	$\lambda (m\mu)$	$\log \epsilon$	$\lambda (m\mu)$	$\log \epsilon$
Aniline (*)	231	4,00	260,9	2,77	279,1	3,17
Méthylaniline	231	3,86	261	2,81	282	3,20
Ethylaniline	241	3,96	269	3,02	287	3,20
n-Butylaniline	241	3,96	270	3,02	287	3,16
iso-Butylaniline	242	4,11	272	3,15	290	3,28
néo-Pentylaniline	245	4,02	275	3,07	292	3,20
n-Hexylaniline	246	4,02	273	3,02	293	3,20
Diméthylaniline (**)	243	4,03	272	3,21	289	3,34
Di-n-Butylaniline	254	4,20	274	3,03	296	3,25
Di-iso-butylaniline	260	4,11	284	3,11	305	3,28
iso-Propylaniline	260	4,16	285	3,15	305	3,32
tert-Butylaniline	243	3,91	272	2,93	288	3,06
Di-iso-propylaniline	235	3,88				
				Changements de pente		
				vers 268 (3,00) et 289 (2,84)		
				Changements de pente		
				vers 278 (3,15) et 299 (2,90)		
Méthyl tert-butylaniline	240	3,45		Fond continu		
Ethyl tert-butylaniline	238	3,38		Fond continu		
p-Toluidine (*)	238	3,94	268	2,82	292	3,18
	234	3,91	266	2,82	288	3,15
tert-Butyl p-toluidine	235	4,18	273	3,19	280	3,20
p-Bromaniline	240	4,12	274	2,98	294	3,15
tert-Butyl p-bromaniline	246	4,12				
				Changements de pente		
				vers 278 (3,25) et 300 (3,03)		
tert-Amylaniline	240	3,85		Palier de 276 à 284 (2,90)		
tert-Hexylaniline	247	3,95	276	2,99	290	3,04
m-Xylidine vic.	232	3,86	258	2,79	(Aplati de 287 à 292)	
					281	3,23
Méthyl m-xylidine vic.	236	3,66	268	2,81	280,5 (***)	3,57
Diméthyl m-xylidine vic.		Minimum	à 250 (3,25)	Maximum à 262 (3,27)	275	2,83

(*) Respectivement dans l'alcool et dans l'eau (115).

(**) Dans l'alcool (115).

(***) Dans l'eau (92).

génantes aux faibles longueurs d'onde si elles n'étaient pas dans des conditions identiques dans les deux cuves. J'ai préféré ajouter cette soude à cause des amines qui ont des pK_H supérieurs à 7.

Les solutions de chlorhydrates ont été préparées en ajoutant à 25 cm^3 de solution d'amine, 1/10 de cm^3 d'acide chlorhydrique concentré (environ 10 N) ce qui suffisait pour porter le milieu à un pH inférieur à 3 et avoir des produits complètement ionisés.

J'ai opéré à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} pour les bases, et 10^{-3} pour les chlorhydrates, en vérifiant toujours la validité de la loi de Beer (cf., p. 25) et en choisissant, selon les cas, une concentration permettant la lecture des densités optiques avec une précision suffisante.

Tous les produits simples ont deux bandes, l'une vers 230-260 $m\mu$, l'autre vers 280-300 $m\mu$, bandes qui sont appelées respectivement B et A par WÖHL (113) et GRAMMATICAKIS (117) et C et D par KLEVENS et PLATT (118). D'après les résultats obtenus, on constate que la N-alcoylation de l'aniline provoque en général un effet bathochrome comme l'avaient d'ailleurs remarqué d'autres auteurs (119) 120); ce déplacement est particulièrement marqué pour les dérivés dialcoylés. La N-alcoylation provoque aussi une petite augmentation d'intensité (119) surtout pour la bande C (la plus éloignée du visible). La figure 12 qui montre les maxima de l'aniline et représente les courbes d'absorption de la méthylaniline, de la n-butyl- et de la di-n-butylaniline, illustre bien ces effets.

La substitution des hydrogènes du carbone en α de l'azote par trois méthyles (*tert*-butylaniline) provoque au contraire un déplacement hypsochrome de la bande C par rapport

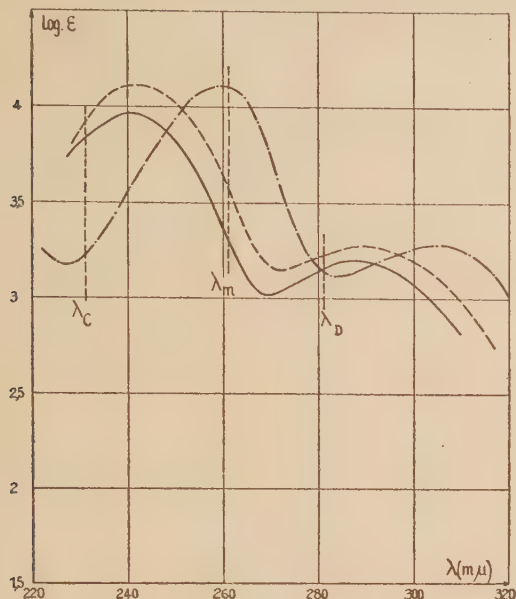


Fig. 12. — Spectres d'absorption dans l'alcool à 50 %.

Méthylaniline —
n-Butylaniline ----
 Di-*n*-butylaniline — · —
 λ_C, λ_D : position des maxima des bandes C et D de l'aniline.
 λ_m : position du minimum pour l'aniline.

aux autres alcoylanilines. Quant à la bande D, elle subit une telle diminution d'intensité que son maximum et le

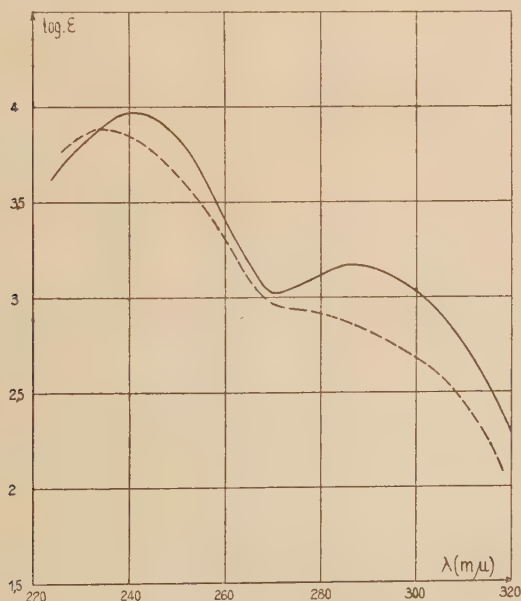


Fig. 13. — Spectres d'absorption dans l'alcool à 50 %.

Éthylaniline —
tert-Butylaniline ----

peu près au minimum dans les autres cas; la courbe est assez plate jusque vers 280 mμ et présente ensuite une pente plus accentuée, comme dans les autres spectres (cf., fig. 13 où l'on a représenté également la courbe d'absorption de l'éthylaniline).

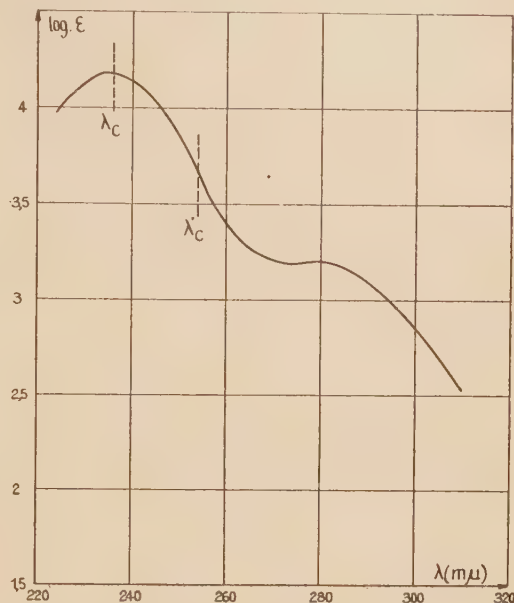


Fig. 14. — Spectre d'absorption de la *tert*-butyl *p*-toluidine dans l'alcool à 50 %.

λ_C, λ'_C : position des maxima des bandes C respectivement de la *p*-toluidine et de la méthyl *p*-toluidine.

Les spectres des dérivés *tert*-butylés de la *p*-toluidine et de la *p*-bromaniline ont une allure tout à fait analogue,

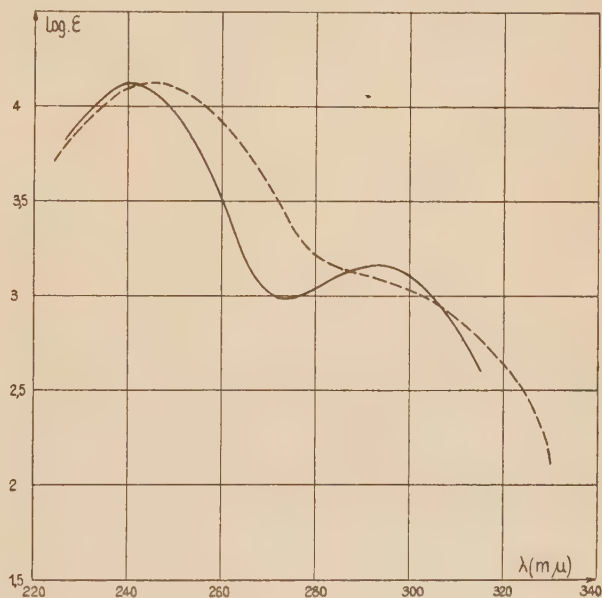


Fig. 15. — Spectres d'absorption dans l'alcool à 50 %.

p-Bromaniline —
tert-Butyl *p*-bromaniline ----

minimum qui se trouve entre les deux bandes sont confondus, et l'on ne constate qu'un changement de pente de la courbe à partir de la longueur d'onde correspondant à

avec aplatissement de la bande D (fig. 14 et 15), de sorte que l'on distingue à peine maximum et minimum. Les

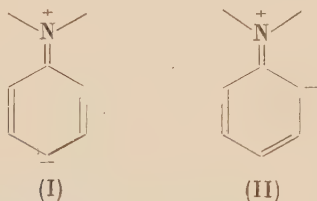
données de la littérature ne permettent pas de comparer avec d'autres dérivés monoalcoylés de la *p*-bromaniline. Quant aux valeurs rapportées pour la N-méthyl *p*-toluidine dans l'alcool, elles sont très divergentes (115, 113); on adoptera, pour la comparaison avec la bande C de la *tert*-butyl *p*-toluidine, la valeur 254 m μ pour la bande C de la méthyl *p*-toluidine; on prendra de même pour la *p*-toluidine, la valeur moyenne 236 m μ dans l'alcool à 50 %. On voit donc qu'il y a également un déplacement bathochrome de la méthyltoluidine par rapport à la base primaire, et au contraire un déplacement hypsochrome de la *tert*-butyl *p*-toluidine par rapport à la base méthylée, puisque le maximum est à 235 m μ ; quant aux intensités, il est difficile d'en parler, les données de la littérature étant trop différentes.

Remarquons, dans le cas de la *tert*-butyl *p*-bromaniline, que l'on a un petit déplacement bathochrome de la bande C (6 m μ environ) par rapport à la *p*-bromaniline, mais ce déplacement est plus faible que celui de la méthylaniline par rapport à l'aniline (10 m μ environ), ou celui de la méthyl *p*-toluidine par rapport à la *p*-toluidine (18 m μ environ).

On sait que la conjugaison entraîne en général un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, et une augmentation d'intensité [voir par exemple (35) ou (121)]. C'est ainsi que l'on explique la modification observée lorsqu'on passe du benzène à l'aniline : tandis que le benzène a des bandes d'absorption caractéristiques vers 255 m μ avec $\log \epsilon = 2,3$ environ, la bande correspondante de l'aniline se trouve repoussée vers 282 m μ [voir par exemple (122)] avec $\log \epsilon = 3,2$ environ.

Si pour une raison quelconque la conjugaison était entravée, le spectre devrait donc subir une modification dans l'autre sens, c'est-à-dire un déplacement hypsochrome du maximum de la bande d'absorption et une diminution d'intensité.

Les effets spectroscopiques de l'inhibition stérique de conjugaison ont été étudiés par plusieurs auteurs, en particulier par REMINGTON qui a travaillé sur les dérivés *ortho*-substitués de la diméthylaniline (103). Cet auteur essaie de prévoir l'effet de l'inhibition stérique de conjugaison par un raisonnement qui l'oblige à faire une hypothèse quant à la nature du premier état électronique excité de la molécule. Il suppose que l'état excité est plus polaire que l'état fondamental et que, comme l'expriment les schémas de valence I et II, la liaison N — C a un caractère plus accentué de



double liaison. Si des facteurs stériques s'opposent à la configuration coplanaire nécessitée par cette conjugaison, la contrainte résultante augmentera l'énergie de l'état excité plus que celle de l'état fondamental : l'absorption se produira donc à des fréquences plus élevées. De plus, la molécule non excitée aura moins souvent la configuration sensiblement coplanaire nécessaire à l'état excité, la probabilité d'excitation diminuera : l'absorption aura une intensité plus faible. D'autre part, un empêchement de coplanéité devrait aussi diminuer le caractère ionique de l'état excité, ce qui peut également être responsable d'une diminution d'intensité.

Selon l'auteur, cette théorie simple permet de prévoir surtout les effets d'intensité, bien que dans les cas étudiés, les déplacements de fréquence prévus se soient bien souvent réalisés. Dans les dérivés de l'aniline, la bande la plus proche du visible correspond à la première excitation électronique, et c'est surtout cette bande qui sera sujette à des modifications. Ces prévisions se sont trouvées vérifiées dans les cas des diméthylanilines *ortho*-substituées étudiées

par REMINGTON : l'abaissement et le déplacement de cette bande augmente avec le nombre et la grosseur des substituants, tandis que des substituants en *mé*ta ou *para* ne produisent que peu d'effet.

C'est également ce que l'on constate dans le cas des arylamines *tert*-butylées, puisque la bande D ne se manifeste plus que par un changement de pente. En évaluant très approximativement la position qui correspondrait à un maximum, on constate également une diminution d'intensité. En effet, pour la *tert*-butylaniline, d'après la courbe, on peut penser que le maximum aurait été situé entre 272 et 280 m μ , ce qui correspond à une intensité de 2,92 au lieu de 3,16 pour l'éthylaniline; on peut supposer, d'après la forme de la courbe, que la bande D a subi, ainsi que la bande C, un déplacement hypsochrome par rapport à l'éthylaniline, déplacement encore plus net par rapport aux isomères comme la *n*-butyl- ou l'*iso*-butylaniline.

La bande D de la *tert*-butyl *p*-toluidine a une intensité de 3,20 pour une position située à 280 m μ , ce qui correspond également à un déplacement hypsochrome par rapport à la méthyl *p*-toluidine pour laquelle $\lambda_M = 300$ m μ , et à une petite diminution d'intensité.

Ces résultats confirment donc bien nos conclusions antérieures : la forte basicité des N-alcoylarylamines dont le groupement alcoyle est ramifié en α par rapport à l'azote, est due à l'empêchement de conjugaison.

Comme nous l'avons déjà dit, on constate, en augmentant le nombre de ramifications en α , que la basicité augmente progressivement en passant du produit non substitué, la méthylaniline, au plus substitué, la *tert*-butylaniline. Il est certain que jusqu'à la *tert*-butylaniline, on ne peut parler d'un véritable encombrement, mais tout au plus d'une certaine gêne croissante. Cela explique que les spectres de la mono-méthyl- et de la monoéthylaniline soient à peu près identiques, et que celui de l'*iso*-propylaniline ne varie qu'assez peu; on observe cependant déjà une diminution d'intensité de la bande D.

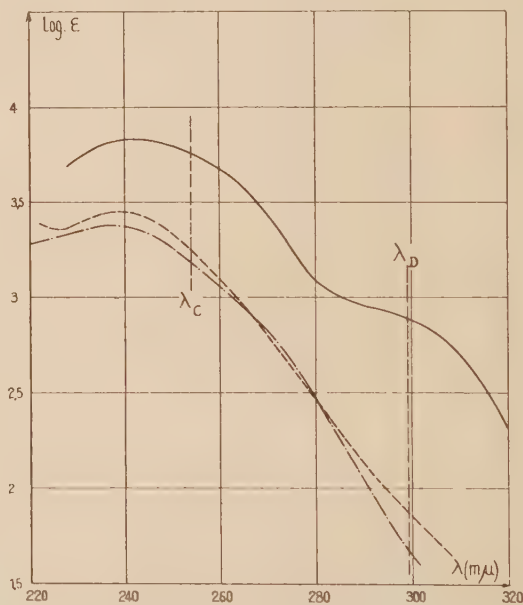


Fig. 16. — Spectres d'absorption dans l'alcool à 50 %.

Di-*iso*-propylaniline — — —

Méthyl *tert*-butylaniline — — — —

Éthyl *tert*-butylaniline

λ_C , λ_D : position des maxima des bandes C et D de la diméthylaniline dans l'alcool.

J'ai également étudié trois bases tertiaires correspondant aux bases secondaires ramifiées en α , la di-*iso*-propylaniline, la méthyl- et l'éthyl *tert*-butylaniline dont on trouvera les courbes d'absorption figure 16. On observe ici aussi un net

déplacement hypsochrome de la bande C et une forte diminution d'intensité vis-à-vis de la dialcoylaniline la plus simple, c'est-à-dire la diméthylaniline, diminution d'intensité particulièrement prononcée pour les méthyl- et éthyl- *tert*-butylaniline. Quant à la bande D, pour la di-*iso*-propylaniline, on ne constate qu'un changement de pente, et il est difficile d'évaluer la position supposée d'un maximum, la pente étant plus accentuée, entre 280 et 300 m μ , que dans le cas des *tert*-butyl-arylamines. Notons qu'à la longueur d'onde correspondant au maximum pour la diméthylaniline, c'est-à-dire 296 m μ avec $\log \epsilon = 3,20$, l'intensité n'est que 2,92 et n'atteint 3,20 qu'à 276 m μ . Cette bande D disparaît entièrement, par contre, pour les deux alcoyl *tert*-butyl-anilines, en ne laissant plus qu'un fond continu. Cela est encore une fois parfaitement en accord avec nos conclusions antérieures sur la forte basicité de ces amines.

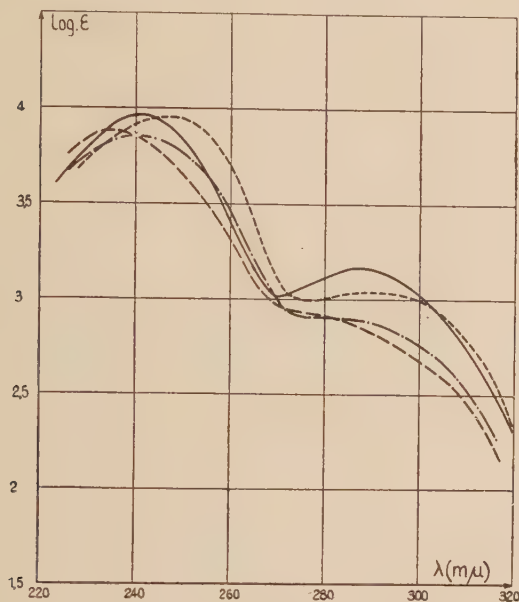


Fig. 17. — Spectres d'absorption dans l'alcool à 50 %.

Éthylaniline —
Tert-butylaniline — — —
Tert-amylaniline — · — · —
Tert-hexylaniline - - -

Quand on passe de la *tert*-butyl- à la *tert*-amyl- et à la *tert*-hexylaniline, on observe un déplacement de la bande C vers les plus grandes longueurs d'onde, et une petite augmentation d'intensité pour la *tert*-hexylaniline, par rapport à la *tert*-butylaniline (cf. fig. 17); dans ce cas, un maximum est même esquissé à 290 m μ ; néanmoins, les intensités sont toujours plus faibles que celles des *n*-alcoylanilines. Il semblerait donc que la conjugaison soit moins défavorisée dans ces deux cas; pourtant l'encombrement stérique est au moins identique. Ce fait est d'ailleurs à rapprocher de la constatation que nous avons faite sur les pK_H qui sont effectivement dans l'ordre *tert*-butyl- > *tert*-amyl- > *tert*-hexyl-anilines. Rappelons à ce sujet l'observation suivante: la substitution des carbones en β par rapport à l'azote entraîne une diminution de basicité, ce que nous avons expliqué par une sorte de masquage stérique provoquant une déstabilisation de l'ion (cf., p. 601); or ces amines peuvent être également considérées comme substituées en β , les *isobutyl*- et *néopentyl*aniline. Comme on pouvait s'y attendre, il ne se manifeste aucune inhibition de conjugaison, et les courbes sont tout à fait semblables à celles de la méthyl- ou de l'éthylaniline. Notons cependant que, dans la limite où l'on peut se fier à la précision des

mesures, on observe un petit déplacement bathochrome des deux bandes, aussi bien par rapport à l'éthylaniline que par rapport à la *n*-butyl- ou à la *n*-hexylaniline que l'on peut considérer comme des produits monosubstitués en β . Ces déplacements sembleraient en faveur de l'explication par un effet électrostatique.

Enfin, j'ai voulu étudier le cas si intéressant de la *m*-xylylidine *vic.* et de ses dérivés mono- et diméthylé. Rappelons que THOMSON, s'appuyant sur la basicité relativement faible de la diméthylxylylidine, avait été conduit à émettre un doute au sujet de l'effet produit par l'inhibition de conjugaison sur la basicité; nous avons vu (*) comment ce fait peut s'expliquer. L'empêchement stérique de conjugaison se marque de toute façon sur d'autres propriétés physiques de cette molécule; le spectre en a été étudié par REMINGTON (103) et KLEVEN et PLATT (118), respectivement dans l'*iso*-octane et dans le *n*-heptane. J'ai cependant repris un spectre dans l'alcool à 50%, afin de pouvoir le comparer d'une façon plus rigoureuse aux spectres de la monométhylxylylidine et de la xylylidine (cf., fig. 18).

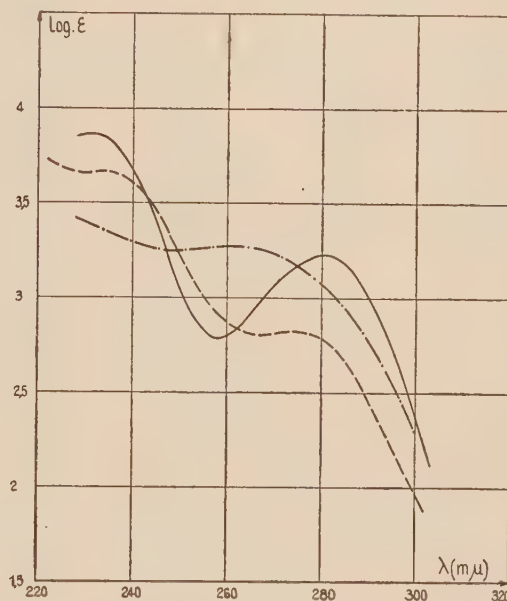


Fig. 18. — Spectres d'absorption dans l'alcool à 50 %.

m-Xylylidine *vic.* —
Méthyl *m*-xylylidine *vic.* — — —
Diméthyl *m*-xylylidine *vic.* — · — · —

Les résultats obtenus pour les spectres d'absorption des deux derniers composés montrent une diminution d'intensité de la bande C de la monométhyl *m*-xylylidine *vic.*, un déplacement hypsochrome de la bande D (et non bathochrome comme celui que l'on observe habituellement par *N*-alcoylation), et une forte diminution d'intensité par rapport aux bandes correspondantes de l'amine primaire. En réalité, le maximum de la bande D se distingue très peu du minimum séparant les deux bandes, et il faudrait plutôt parler d'un palier. Tout cela confirme donc, encore une fois, l'inhibition de conjugaison évoquée, inhibition encore plus forte pour la diméthylxylylidine dont le maximum, pour autant que l'on puisse en juger, est encore déplacé plus loin vers les courtes longueurs d'onde; par contre, l'intensité observée, du même ordre que celle de la base primaire, est plus difficilement explicable. Remarquons cependant que, dans ce dernier cas, la différence d'intensité entre la base et le chlorhydrate est moins grande que dans les autres cas.

(*) p. 33.

2. Chlorhydrates.

J'ai également étudié les spectres d'absorption des chlorhydrates de toutes ces amines; les résultats sont rassemblés dans le tableau XII où ne figurent que les maxima.

Comme on pouvait s'y attendre, la conjugaison étant supprimée puisque le doublet libre de l'amine est engagé dans une liaison de coordination avec le proton, on ne retrouve plus les deux bandes des bases libres, mais une bande unique où commence à apparaître une structure fine; on trouvera dans la figure 19, à titre d'exemple, les courbes obtenues pour les chlorhydrates d'éthyl-, iso-propyl- et *tert*-butylaniline.

TABLEAU XII.

Spectres des chlorhydrates d'amines dans l'alcool à 96° mélangé avec un égal volume d'acide chlorhydrique aqueux 0,08 N (maxima d'absorption).

Amine	λ (m μ)	log ϵ
Aniline (**)	249	2,13
	255	2,21
	261	2,06
Méthylaniline	248	2,21
	254	2,28
	260	2,15
Éthylaniline	248	2,15
	254	2,23
	260	2,12
<i>n</i> -Butylaniline	248	2,24
	256	2,32
	260	2,21
<i>i</i> -Butylaniline	248 (*)	2,29
	254	2,34
	260 (*)	2,20
<i>n</i> -Hexylaniline	248 (*)	2,35
	254	2,42
	260	2,40
Diméthylaniline (***)	253	2,25
	263	2,00
Di- <i>n</i> -butylaniline	248 (*)	2,16
	254	2,26
	260 (*)	2,19
Di- <i>iso</i> -butylaniline	255	2,32
	260 (*)	2,26
	260 (*)	2,19
<i>iso</i> -Propylaniline	248 (*)	2,19
	254	2,27
	260 (*)	2,13
<i>tert</i> -Butylaniline	248 (*)	2,19
	254	2,29
	260 (*)	2,21
Di- <i>iso</i> -propylaniline	249 (*)	2,13
	254	2,23
	260 (*)	2,16
Méthyl <i>tert</i> -butylaniline	248	2,30
	254	2,34
	260	2,39
Éthyl <i>tert</i> -butylaniline	254	2,39
	260	2,34
	260	2,34
<i>tert</i> -Amylaniline	248	2,23
	254	2,32
	260 (*)	2,23
<i>tert</i> -Hexylaniline	248	2,39
	254	2,42
	262	2,59
<i>m</i> -Xylidine <i>vic.</i>	270	2,50
	263	2,31
	271	2,15
Diméthyl <i>m</i> -xylidine <i>vic.</i>	264	2,92
	272	2,88

(*) Maximum à peine esquissé.

(**) Dans l'eau (123).

(***) Dans l'eau (115).

variant de 2,20 à 2,40 (log ϵ). Elles ont toutes également des maxima ou des épaulements plus ou moins marqués à 248 et 260 m μ . Ce sont précisément les trois bandes les plus intenses du benzène, avec des intensités sensiblement

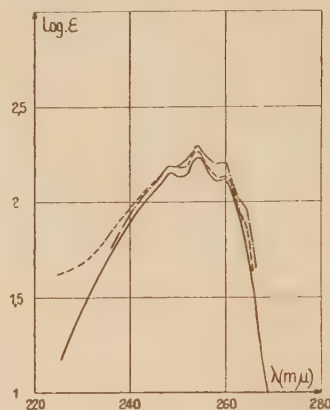


Fig. 19. Spectres d'absorption dans l'alcool à 50 %.

Chlorhydrate d'éthylaniline —————

Chlorhydrate d'iso-propylaniline

Chlorhydrate de *tert*-butylaniline. - - - - -

du même ordre, comme on peut le voir d'après le tableau XIII. C'est d'ailleurs un fait connu, que l'absorption du sel d'une amine $Ar\ NH_2$ se rapproche beaucoup de celle du carbure ArH [voir, par exemple (124)], ce qui est tout à fait conforme aux théories électroniques.

TABLEAU XIII.

Spectre d'absorption du benzène dans l'alcool et dans l'eau (115).

Solvant	Position du maximum λ_M (m μ)	Intensité log ϵ
Alcool	268,3	1,0
	260,4	2,2
	254,3	2,3
	248,4	2,2
	243,2	2,0
	237,6	1,7
Eau	233,4	1,5
	267,3	—
	259,3	—
	253,4	—
	247,6	—
	242,5	—
	237,1	—
	232,8	—

Le cas des chlorhydrates de xylidines est moins net; il semble que les spectres se rapprochent davantage de celui de l'*o*-xylène ou du triméthyl-1, 2, 3 benzène, que de celui du *m*-xylène, comme le montre le tableau XIV. Cela est à rapprocher d'une observation de KIEFFER : le chlorhydrate d'*o*-aminobiphényle a un spectre plus semblable à celui de l'*o*-méthylbiphényle, qu'à celui du biphényle (90).

En conclusion, l'étude spectrophotométrique montre bien une inhibition de conjugaison pour les mono-*tert*-alcoylarylamines et dialcoylarylamines ramifiées sur le carbone en α , de même que pour la monométhyl *m*-xylidine *vic.* Cependant, le fait que les spectres des bases soient totalement différents de ceux des chlorhydrates montre que

On constate que tous les sels d'alcoylaniline ont leur maximum le plus élevé à 254 m μ , avec une intensité,

cette inhibition n'est jamais que partielle, alors qu'on peut la considérer comme totale pour la benzoquinuclidine, exemple remarquablement choisi par WEPSTER (125).

TABLEAU XIV.

Spectres des *o*- et *m*-xylènes et du triméthyl-1,2,3 benzène.

Carbure	Solvant	λ_M (m μ)	log ϵ
<i>m</i> -Xylène (122)	<i>n</i> -heptane	259	2,34
		266	2,44
		269	2,36
		273	2,40
<i>o</i> -Xylène (122)	<i>n</i> -heptane	257	2,23
		263	2,42
		271	2,33
		275,8	2,51
Triméthyl-1,2,3 benzène (115) ...	hexane	262,5	2,56
		266,0	2,53
		269,9	2,52

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. BREDIG, *Z. Phys. Chem.*, 1894, **13**, 289-326.
- (2) M. BOURGUAUD et A. DONDELINGER, *C.R.*, 1924, **179**, 1159-1161, et *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 277-287.
- (3) N.F. HALL et M.R. SPINKLE, *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 3469-3485.
- (4) L. MICHAELIS et M. MIZUTANI, *Z. Phys. Chem.*, 1925, **116**, 135 et M. MIZUTANI, *Z. Phys. Chem.*, 1925, **118**, 327-341.
- (5) a: F. KEHRMANN, *Ber.*, 1889, **22**, 3263, etc.; b: V. MEYER, *Ber.*, 1894, **27**, 510, etc.
- (6) A. W. HOFMANN, *Ber.*, 1872, **5**, 704-720.
- (7) MENSCHUTKIN, *Ber.*, 1897, **30**, 2775 et 2967 et *J. Soc. Physico-Chim. Russe*, 1900, **32**, 46.
- (8) PEACOCK, *J. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 1975.
- (9) J. EFFRONT, *Ber.*, 1884, **17**, 2317 et 419.
- (10) A. BAUR, *Ber.*, 1891, **24**, 2832.
- (11) E. FISCHER et A. WINDHAUS, *Ber.*, 1900, **33**, 345 et 1967.
- (12) E.R. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, 594.
- (13) G. VAVON, *Empêchement stérique*, dans le *Traité de Chimie Organique*, sous la direction de V. GRIGNARD, tome II-2, p. 911, Masson, Paris.
- (14) G.M. BENNETT et A.N. MOSSES, *J. Chem. Soc.*, 1930, 2364-2369.
- (15) J.F.J. DIPPY, *Chem. Rev.*, 1939, **25**, 151-211.
- (16) A.E. REMICK, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, 2^e édition, Wiley, New York, 1949.
- (17) C.K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953.
- (18) W.H. CAROTHERS, C.F. BICKFORD et G.J. HURWITZ, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 2908-2914.
- (19) W.C. DAVIES et H.W. ADDIS, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1622.
- (20) S.R. PALIT, *J. of Ind. Chem. Soc.*, 1948, **25**, 127-138.
- (21) F. HITZLER, *Z. Naturforsch.*, 1948, **3 b**, 234-241.
- (22) H.G. GRIMM, *Z. für Elektrochemie*, 1925, **31**, 474-480.
- (23) T.S. MOORE et T.F. WINMILL, *J. Chem. Soc.*, 1912, 1635-1637.
- (24) H.C. BROWN, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 1452.
- (25) A.F. TROTMAN-DICKENSON, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1293-1297.
- (26) R.P. BELL et A.F. TROTMAN-DICKENSON, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1288-1293.
- (27) BRONSTED, NICHOLSON et DELBANCO, *Z. Physik. Chem.*, 1934, **169**, 379.
- (28) L. PAULING, *La nature de la liaison chimique...* traduit de la 2^e édition, Presses Universitaires de France, Paris, 1949.
- (29) W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 93.
- (30) H.C. BROWN, *Science*, 1946, **103**, 385-387.
- (31) W.C. DAVIES, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1865.
- (32) E.E. AYLING, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1094.
- (33) H.C. BROWN et M.D. TAYLOR, *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 846-847.
- (34) H.C. BROWN, M.D. TAYLOR et S. SUJISHI, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 2464-2467.
- (35) G.W. WHELAND, *The Theory of Resonance*, Wiley, New York, 1944.
- (36) J.W. BAKER et W.S. NATHAN, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1844.
- (37) WATSON, *Modern Theories of Organic Chemistry*, Oxford University Press, 1941.
- (38) H.C. BROWN et A. CAHN, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 2939-2943.
- (39) VAN ERP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1895, **14**, 16.
- (40) SHEVERDINA et KOCHESHKOV, *J. Chim. Gen. U.R.S.S.*, 1938, **8**, 1825, (C.A., 1939, **33**, 5804.)
- (41) F. KLAGES, *Annal.*, 1941, **547**, 25.
- (42) G.H. COLEMAN et C.B. YAGES, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 567.
- (43) M.T. HARVEY et S. CAPLAN, *U.S. Pat.*, 2247, 495.
- (44) a: J.J. RITTER et P.P. MINIERI, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 4045.
b: J.J. RITTER et J. KALISH, *ibid.*, 4048.
- (45) *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, J. Springer, Berlin.
- (46) D.E. PEARSON, J.F. BAXTER et K.N. CARTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 2290.
- (47) N.L. DRAKE, *The Bucherer Reaction*, dans *Organic Reactions*, I, 105, Wiley and Sons, New York.
- (48) P. FREUNDLER et R. MARQUIS, *Manuel de Travaux Pratiques de Chimie Organique*, Hachette, Paris, 1908.
- (49) PRANDTL et HESS, *Z. anorg. Chem.*, **82**, 120 et D.R. Pat., 273-220.
- (50) *Organic Syntheses*, Wiley and Sons, New York, 1921-1950.
- (51) K. ZIEGLER, *Friedlander*, I, **19**, 334.
- (52) C. MENTZER, BUU-HOI et P. GAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, [5] **9**, 817.
- (53) A. BARBOT, Assistant à la Faculté des Sciences, Communication orale.
- (54) G. DARZENS, *C.R.*, 1909, **149**, 1001.
- (55) A.I. VOGEL, *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, Longmans Green and Co, Londres, 1948.
- (56) M. KOPP et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **30**.
- (57) A. SKITA, *Ber.*, 1924, **57**, 1980.
- (58) P. SABATIER et A. MAILHE, *C.R.*, 1911, **153**, 160.
- (59) M. TIFFENEAU, *A. Chim.*, [8], **10**, 158.
- (60) L. BERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 1253.
- (61) L. TISSIER, *A. chim. phys.*, 1893, **29**, 373.
- (62) A. MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1914 [4], **15**, 327.
- (63) O. WALLACH, *Annal.*, 1893, **276**, 296-328.
- (64) I. CHILOUET, *Thèse*, Nancy, 1936.
- (65) A. W. INGERSOLL, J.H. BROWN, C.K. KIM, W.D. BEAU-CHAMP et G. JENNINGS, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 1808.
- (66) A. SKITA, *Ber.*, 1923, **56**, 1021.
- (67) D.S. NOYCE et F.W. BACHELOR, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 4577.
- (68) W.J. HICKINBOTTOM, *J. Chem. Soc.*, 1933, 946-951.
- (69) W.J. HICKINBOTTOM, *J. Chem. Soc.*, 1930, 992.
- (69 bis) W.J. HICKINBOTTOM, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1119.
- (70) T.C. VAN HOEK, *Thèse*, Delft (mai 1954).
- (71) C.M. ROSSER et J.J. RITTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2149.
- (72) K. FRIES, *Annal.*, 1906, **346**, 193.
- (73) A. PICTET et P. CREPIEU, *Ber.*, 1888, **21**, 1106.
- (74) G. VAVON, R. DULOUE et N. LOZACH, *Manipulations de Chimie Organique*, Masson, Paris.
- (75) A. RICHARD, *Thèse*, Paris, 1910.
- (76) A. STUDER, *Annal.*, 1882, **211**, 234.
- (77) P. FRIEDLANDER, *Monatsh. für chem.*, 1898, **19**, 642.
- (78) H.C. BROWN et M. GRAYSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 22.
- (79) D. CRAIG, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 195.
- (80) G. VAVON et A. CALLIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, **41**, 358.
- (81) M. DOLE, L. GIRAUT-ERLER, *L'électrode en verre*, Dunod, Paris, 1952.
- (82) J.J. LINGANE, *Analyt. Chemistry*, 1947, **19**, 810.
- (83) W.J. HAMER, G.D. PINCHING et S.F. AGREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1946, **36**, 47.
- (84) R.G. BATES et S.F. AGREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1945, **34**, 373.
- (85) G.G. MANOV, N.J. de LOLLIS, P.W. LINDWALL et S.F. AGREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1946, **36**, 543.
- (86) KOPACZEWSKI, *Les ions hydrogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1926.
- (87) M. GELOSO, *Cours de Chimie Analytique*, Centre de documentation Universitaire, Paris.
- (88) S. GLASSTONE, *Electrochimie des Solutions*, Alcan, Paris, 1936.
- (89) BJERRUM et A. UNMACK, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd.* IX, 1929, 1.
- (90) F. KIEFFER, *Thèse*, Paris, 1954.
- (91) G. VEXLEARSCHI, *C.R.*, 1949, **228**, 1655-1656.
- (92) M. GILLOIS et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 112.

- (93) F. FUHRMANN, *Elektrometrische pH-Messung mit kleinen Lösungsmengen*, Julius Springer, Vienne, 1941.
- (94) H.C. BROWN, G.K. BARBARAS, H.L. BERNEIS, W.H. BORMER, R.B. JOHANNESSEN, M. GRAYSON et K.L. NELSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 1-6.
- (95) G. VEXLEARSCHI et P. RUMPF, *C.R.*, 1949, **229**, 1152-1154.
- (96) G. VEXLEARSCHI et P. RUMPF, *C.R.*, 1951, **233**, 1630-1631.
- (97) a- I. DOSTROWSKY, E.D. HUGHES et C.K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1946, 173; b-Réf. 16, 384-386.
- (98) G. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, 1946, 1113.
- (99) G.E.K. BRANCH et M. CALVIN, *The Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1945.
- (100) Cf. réf. (77).
- (101) C.D. NENITZESCU et V. VANTU, *Ber.*, 1944, **77**, 705-709.
- (102) G. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, 1949, 408-410.
- (103) W.R. REMINGTON, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 1838.
- (104) B.M. WEPSTER, Communication orale citée dans la réf. 38.
- (105) B.M. WEPSTER, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1952, **71**, 1171.
- (106) G. VEXLEARSCHI et P. RUMPF, *C.R.*, 1953, **236**, 939.
- (107) J. CHAUVELIER et M. GAUDEMAR, Communication à la Société Chimique de France, le 22-12-50.
- (108) D.A. MAC INNES, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 2587.
- (109) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], **5**, 871-888.
- (110) J.T. EDSALL et M.H. BLANCHARD, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 2337-2353.
- (111) G. VAVON et G. MEDYNSKI, *C.R.*, 1949, **229**, 655.
- (112) M. MOUSSERON et P. FROGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 843.
- (113) A. WOHL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 1312.
- (114) G. SCHEIBE, *Ber.*, 1926, **59**, 2617-2628.
- (115) M. MAGAT et N. MAIER, *Spectres d'absorption des liquides, solutions et solides dans les Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques*, Hermann et Cie, Paris, 1943.
- (116) P. RUMPF et G. GIRAULT (VEXLEARSCHI), *C.R.*, 1954 **238**, 1892-1894.
- (117) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 134.
- (118) H.B. KLEVENIS et J.R. PLATT, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1714-1720.
- (119) P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 723.
- (120) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 220.
- (121) R.A. FRIEDEL et M. ORCHIN *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, Wiley, New York, 1951.
- (122) K.L. WOLF et W. HEROLD, *Z. Physik. Chem.*, B, 1931, **13**, 201-231.
- (123) C.L. HARBERTS, P.M. HEERTJES, L.J.N. VAN DER HULST et H.I. WATERMANS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 643-656.
- (124) P. RAMART-LUCAS et A. WOHL, *C.R.*, 1933, **196**, 1804-1806.
- (125) B.M. WEPSTER, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1952, **71**, 1159-1170.

RÉSUMÉ

Le problème des rapports entre la structure et le comportement des amines a déjà suscité de nombreuses recherches, mais on n'avait guère effectué de travail systématique concernant l'influence de la ramification des chaînes et de l'encombrement stérique sur la basicité des amines. Dans le présent travail, après avoir déterminé dans l'eau les constantes d'ionisation d'un certain nombre d'amines aliphatiques et aromatiques plus ou moins ramifiées, je me suis efforcée d'expliquer, à l'aide d'idées théoriques appliquées avec succès dans d'autres cas par divers auteurs, les différences trouvées entre les basicités de ces amines et celles d'amines plus simples. D'autres méthodes physico-chimiques, comme l'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet, m'ont permis de confirmer les hypothèses énoncées dans le cas des amines aromatiques.

Amines aliphatiques ramifiées sur le carbone en α par rapport à l'azote.

J'ai comparé les basicités d'une série de *tert*-alcoylamines primaires et secondaires, avec les basicités d'amines moins ramifiées ou linéaires : tous les pK_H sont à peu près du même ordre de grandeur. L'encombrement stérique qui intervient surtout en diminuant la stabilisation de l'ion par solvation, est compensé par l'effet inductif (+ I) des groupements alcoyle tertiaire : ces derniers étant plus « donneurs d'électrons » que les alcoyles normaux, augmentent au contraire la stabilisation de l'ion. Je n'ai pas envisagé le cas des amines tertiaires que les travaux de Brown paraissent avoir éclairci d'une façon satisfaisante.

Amines aromatiques.

1) *Ramification sur le carbone en α* . — J'ai observé que contrairement à ce qui se produit en série aliphatique, la ramification sur le carbone en α dans le groupement alcoyle augmente la basicité des N-alcoylarylamines, d'autant plus que ce carbone α est plus substitué. Ainsi, les arylamines N-*tert*-butylées sont beaucoup plus basiques que les autres arylamines secondaires. Ce fait s'explique non seulement par l'effet inductif du groupement *tert*-butyle, mais surtout par un empêchement stérique de la conjugaison qui est responsable, comme on l'admet généralement, de la faiblesse de la basicité des amines aromatiques. On peut également expliquer par l'empêchement de conjugaison l'augmentation de basicité que l'on constate en passant des monoalcoyl- aux dialcoylarylamines, ce qui constitue un ordre contraire à celui que l'on observe en série aliphatique. Un encombrement supérieur à celui que provoque le groupement *tert*-butyle produit une moindre augmentation de basicité, ce qui pourrait s'expliquer par un empêchement de solvation plus prononcé et par l'effet de contrainte stérique de Brown.

2) *Ramification sur le carbone en β* . — Un encombrement du carbone en β dans le groupement alcoyle provoque une diminution de basicité, d'autant plus forte que ce carbone est plus substitué. Cette diminution pourrait s'interpréter d'une part, toujours par une diminution de solvation, d'autre part, par une sorte de masquage stérique de l'azote qui se conçoit aisément lorsqu'on se représente la molécule dans l'espace : le retournement de la chaîne vers l'azote déstabiliserait l'ion par rapport à l'amine, à cause de la proximité des hydrogènes terminaux et de l'azote, et pourrait peut-être également s'opposer à l'arrivée de l'ion H^+ plus qu'au départ de cet ion.

3) *Substitution sur le carbone en ortho*. — La substitution par des groupements méthyle sur les carbones en ortho diminue la basicité des amines primaires, probablement par suite de l'hyperconjugaison des méthyles avec le noyau aromatique. Par contre, elle augmente plus ou moins la basicité des amines mono- ou di-N-méthylées ce qui s'explique encore très bien par l'hypothèse de l'empêchement stérique de conjugaison. Cette augmentation peut d'ailleurs dans ce cas, être partiellement masquée par l'effet Brown.

4) *Influence de carbones non saturés sur la basicité des amines*. — L'examen de la basicité d'amines phénylées en bout de chaîne et de quelques amines aliphatiques non saturées m'a conduit à admettre que la faiblesse de la basicité des amines aromatiques n'est due qu'en partie à la conjugaison, l'effet « attracteur d'électrons » du groupement phényle provoquant une diminution de basicité du même ordre de grandeur, ce qui est en accord avec les conclusions d'autres auteurs.

Amines aliphatiques substituées sur le carbone en β par rapport à l'azote.

En vue d'une comparaison avec les résultats obtenus dans ce cas en série aromatique, j'ai mesuré les pK_H de quelques amines aliphatiques substituées en β , entre autres des méthyl-2 cyclohexylamines, ce qui m'a conduit à étudier deux autres couples d'amines stéréo-isomères. Ici également, on observe un abaissement de basicité par rapport aux composés non ramifiés en position β ; on constate également que, comme prévu, les dérivés *cis* sont moins basiques que les *trans*.

Spectres d'absorption des amines aromatiques.

Les spectres d'absorption des arylamines dans l'ultraviolet comportent deux bandes; la N-alcoylation provoque généralement un déplacement bathochrome de ces bandes par rapport à celles des amines primaires correspondantes.

Cependant, pour les dérivés N-*tert*-butylés, on constate un déplacement hypsochrome de la première bande par rapport à celle des dérivés N-*n*-alcoylés, et une diminution d'intensité de la seconde bande (la plus proche du visible), si marquée que l'on ne peut plus déterminer le maximum avec précision. L'effet est encore plus net dans le cas des amines tertiaires. On observe également des modifications dans les spectres des bases substituées à la fois sur les carbones en ortho et sur l'azote. Tous ces résultats confirment bien l'existence d'une inhibition de la conjugaison, tout en montrant d'ailleurs, que cette inhibition n'est pas totale puisque les spectres des chlorhydrates d'amines sont tout à fait différents de ceux des bases, et se rapprochent au contraire des spectres des carbures correspondants.

Conclusion.

Par la comparaison de plusieurs séries de composés dont certains ont été préparés pour la première fois, je me suis efforcée de diminuer le caractère arbitraire du choix des interprétations, parmi les diverses hypothèses susceptibles d'être envisagées pour expliquer les différences de basicité des amines. On peut espérer que les idées générales acquises en étudiant de nombreuses amines dans l'eau pure et à une seule température, permettront de choisir à bon escient les composés dont l'étude thermodynamique complète dans différents solvants, fournira la solution des problèmes posés.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I. — Notions d'encombrement stérique et idées théoriques sur la basicité des amines	9
L'encombrement stérique.....	9
La basicité des amines	9
L'effet polaire.	9
Loi de déplacement des hydrures de GRIMM.	10
La solvation.....	10
Les effets stériques	11
Cas particulier des amines aromatiques.	12
CHAPITRE II. — Préparation des composés étudiés	13
Choix des composés	13
Amines aliphatiques	13
Amines aromatiques.....	17
CHAPITRE III. — Étude de l'équilibre d'ionisation des amines. — 1 ^{re} Partie: mesure des constantes de dissociation	20
Rappel de quelques notions générales	20
Méthodes de mesure	20
Méthode potentiométrique.	21
Méthode spectrophotométrique.	25
CHAPITRE IV. — Étude de l'équilibre d'ionisation des amines. — 2 ^e Partie: interprétation des résultats.....	28
Série aliphatique	28
Ramification sur le carbone en α	28
Série aromatique.	30
Ramification sur le carbone en α	30
Ramification sur le carbone en β	32
Substitution sur le carbone en ortho	33
Influence de carbones non saturés sur la basicité des amines	34
Série aliphatique	36
Substitution sur le carbone en β	36
CHAPITRE V. — Spectres d'absorption des amines aromatiques	37
Résultats et interprétation	38
1) Bases.....	38
2) Chlorhydrates.....	42
BIBLIOGRAPHIE.	43
RÉSUMÉ.	45

DEUXIÈME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les pH-mètres.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 février 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

